

Heterogen katalysierte Hydrierung und Isomerisierung von Linolsäure zu konjugierten Linolsäuren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Darmstadt zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Moritz Bauer

aus Seeheim-Jugenheim

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Korreferent: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der Einreichung: 01. Dezember 2011

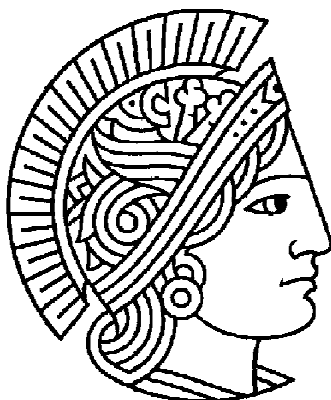
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 2012

Darmstadt 2012

D17

Heterogen katalysierte Hydrierung und Isomerisierung von Linolsäure zu konjugierten Linolsäuren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Moritz Bauer

aus Seeheim-Jugenheim

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Korreferent: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der Einreichung: 01. Dezember 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 2012

Darmstadt 2012

D17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. März 2007 bis 14. März 2010 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

P. Bauer, P. Horlacher, P. Claus:

„Direct Isomerization of Linoleic Acid to Conjugated Linoleic Acid (CLA) using Gold Catalysts“

Chem. Eng. Technol., **2009**, 32, 2005-2010.

Poster

P. Claus, K. Lehnert, P. Bauer, A. Bienholz, A. Brandner, M. Lucas:

„Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Umsetzung von Glycerol und Linolsäure.“

Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe – Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik, 17. - 19. Februar 2008, Frankfurt.

P. Bauer, K. Sartorius, P. Horlacher, P. Claus:

„Hydrierung / Isomerisierung von Linolsäure zu konjugierten Linolsäuren.“

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13. März 2009, Weimar.

P. Bauer, K. Sartorius, P. Horlacher, P. Claus:

„Isomerization of linoleic acid to CLAs using gold catalysts.“

Gold 2009, The 5th international conference on gold, science, technology and its applications, 26. - 29. Juli 2009, Heidelberg.

P. Bauer, A. Bienholz, P. Claus:

„Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Chemokatalytische Umsetzung der Triglyceridspaltprodukte Glycerol und Linolsäure“

Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe – Chemie, Biotechnologie,

Verfahrenstechnik, 20. - 21. Januar 2010, Frankfurt.

Mein Dank gilt...

... besonders Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus für die Möglichkeit der Durchführung dieser Dissertation in seinem Arbeitskreis, für die freundliche Betreuung und Unterstützung. Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Busch.

... der Cognis GmbH, insbesondere Herrn Dr. Peter Horlacher, für die Kooperation, den interessanten Einblick in die Lebensmittelchemie und die Unterstützung mit finanziellen und technischen Mitteln. Ebenso danke ich seinen Mitarbeitern für GC-Analysen und die Durchführung der Dünnschichtdestillation.

... dem gesamten Arbeitskreis für das produktive Arbeitsklima, aber auch für die Freundschaften und gemeinsamen Aktivitäten, die über die Arbeit hinaus gingen. Ein besonderer Dank gilt Martin Lucas für seine Beratung bei technischen Problemen, sowie für seine Gespräche über Gott und die Welt. Zudem danke ich allen Kollegen aus dem Büro 123 (Fabian Raif, Armin Brandner, Paul Kern, Thorsten Schilling, Arne Bienholz, Dominik Ruppert und Heiko Hofmann) für die angenehme Zeit sowie die fachlichen und persönlichen Diskussionen. Des Weiteren danke ich meinem Diplomanden Kai Sartorius und meinem Hauptvertiefer Eyüp Kadiöglu für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit. Auch danke ich Barbara Gantt und Gisela Schaffert für ihre Hilfsbereitschaft.

... Torsten Schulz (TEM), Elisabeth Paki (Chemisorption), Dr. Katrin Hofmann (XRD), Dr. Radnik, Prof. Dr. Christian Hess und Karl Kopp (XPS) sowie Dr. Göstar Klingelhöfer (Mößbauerspektroskopie) für das Messen von Proben.

... den Werkstätten für Metall, Elektronik und Glas der TU Darmstadt für ihre schnelle und präzise Hilfe bei technischen Problemen.

... meinen Eltern, meinem Bruder Robert und meiner Freundin Anke Kitzing für die stete Unterstützung, den Rückhalt und die Ermutigungen während meines Studiums und der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation.....	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik.....	3
2.1 Was sind CLAs?	3
2.1.1 Wirkung von CLAs	4
2.1.2 Vorkommen in Nahrungsmitteln.....	7
2.1.3 Functional Food.....	8
2.2 Herstellung von CLAs.....	9
2.2.1 Industrielle Herstellung	10
2.2.2 Biochemische CLA-Gewinnung und organische Synthese	11
2.2.3 Homogen katalysierte Linolsäure-Isomerisierung	12
2.3 Heterogen katalysierte Linolsäure-Isomerisierung.....	14
2.3.1 Rutheniumkatalysatoren.....	16
2.3.2 Silberkatalysatoren	19
2.3.3 Sonstige Katalysatoren	21
2.4 Wasserstoffaktivierung an Silberkatalysatoren	22
2.5 Wasserstoffaktivierung an Goldkatalysatoren	23
3 Zielsetzung.....	25
4 Experimenteller Teil	27
4.1 Katalysatorpräparation	27
4.1.1 Präparation der Silberkatalysatoren	27
4.1.2 Präparation der Goldkatalysatoren	28
4.1.3 Präparation der Rutheniumkatalysatoren	30
4.1.3.1 Promotierung der Rutheniumkatalysatoren mit Zinn.....	31
4.1.3.2 SCILL-Katalysatoren basierend auf Rutheniumkatalysatoren.....	31
4.2 Versuchsdurchführung im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor.....	32
4.2.1 Versuchsaufbau des Batch-Reaktors	32
4.2.1.1 Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor unter Wasserstoff	33
4.2.1.2 Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor unter Inertgas.....	34
4.2.2 Aufbau der Trickle-Bed-Apparatur	34
4.2.3 Durchführung der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor	37
4.2.4 Versuchsdurchführung im Trickle-Bed-Reaktor mit Inertgas (Ru-Katalysator) ..	38
4.2.5 Durchführung einer Dünnschichtdestillation	39
4.3 Analytik der Produkte	40
4.3.1 Silylierung der Proben.....	41
4.3.2 Gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung	41

4.4	Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren	42
4.4.1	Bestimmung der Partikelgröße mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie ..	42
4.4.2	Bestimmung des adsorbierten Wasserstoffs mittels Chemisorption	43
4.4.3	Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels H ₂ -Chemisorption	43
4.4.4	Bestimmung des Oxidationsgrades der Gold-Partikel mittels XPS	44
4.4.6	Bestimmung der Metallpartikelstruktur mittels XRD	45
5	Ergebnisse und Diskussion.....	46
5.1	Isomerisierung von Linolsäure im Batch-Reaktor.....	46
5.1.1	Isomerisierung mit Silberkatalysatoren.....	47
5.1.1.1	Variation des Precursors.....	48
5.1.1.2	Variation des Metallanteils.....	49
5.1.1.3	Einfluss der Katalysator-Vorbehandlung	51
5.1.1.4	Variation des Linolsäuregehalts	52
5.1.1.5	Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf	53
5.1.2	Isomerisierung mit Goldkatalysatoren	55
5.1.2.1	Einfluss der Katalysator-Vorbehandlung	56
5.1.2.2	Charakterisierung der Goldkatalysatoren.....	59
5.1.3	Isomerisierung mit Rutheniumkatalysatoren	67
5.1.3.1	Einfluss von Wasser auf die Produktselektivität.....	69
5.1.3.2	Promotierung der Rutheniumkatalysatoren mit Zinn.....	70
5.1.3.3	SCILL-Katalysatoren basierend auf Rutheniumkatalysatoren.....	71
5.1.3.4	Charakterisierung der Rutheniumkatalysatoren	73
5.1.4	Weitere Katalysatoren	75
5.1.4.1	Industrielle Hydrierkatalysatoren / Lindlarkatalysatoren.....	75
5.1.4.2	Kupferoxid-Katalysatoren.....	76
5.1.5	Vergleich der Batch-Ergebnisse von Ag-, Au- und Ru-Katalysatoren	78
5.2	Isomerisierung von Linolsäure im Trickle-Bed-Reaktor	79
5.2.1	Einfluss der Betriebsparameter	80
5.2.1.1	Einfluss der Gaszusammensetzung	81
5.2.1.2	Einfluss der Linolsäurekonzentration.....	83
5.2.1.3	Einfluss der Fließgeschwindigkeit der Linolsäurelösung	85
5.2.1.4	Einfluss der Betriebstemperatur	86
5.2.1.5	Einfluss des Betriebsdrucks	87
5.2.1.6	Vergleich der Betriebsparameter.....	88
5.2.2	Ergebnisse der Dünnschichtdestillation und GC-Analyse	89
5.2.3	Einsatz eines Rutheniumkatalysators im Trickle-Bed-Reaktor	91
5.3	Isomerisierung von Ölen.....	94
5.3.1	Isomerisierung mit Ethylenglycol als Wasserstoffquelle.....	95
6	Zusammenfassung	98
7	Literatur- und Quellenangaben	103

8 Anhang	121
8.1 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	121
8.2 Kalibrierung der GC auf die verschiedenen Fettsäuren	126
8.2.1 Berechnung des Korrekturfaktors	132
8.2.2 Berechnung der Produktkonzentrationen	134
8.2.3 Berechnung von Ausbeute, Selektivität und Umsatz	134
8.2.4 Rechenbeispiel für Ausbeute, Selektivität und Umsatz	135
8.3 Kalibrierung der Gasströme des Batch- und Trickle-Bed-Reaktors	136
8.4 Fließbild und Betriebsweise des Trickle-Bed-Reaktors.....	138
8.4.1 Simulation des Strömungsprofils des Trickle-Bed-Reaktors	139
8.5 Verwendete Katalysatoren und durchgeführte Versuche.....	141
8.5.1 Versuche und Messdaten der Batch-Reaktor-Experimente	143
8.5.2 Versuche und Messdaten der Experimente im Trickle-Bed-Reaktor.....	174
8.6 Charakterisierungen von Katalysatoren.....	183
8.6.1 Charakterisierung von Silberkatalysatoren	183
8.6.2 Charakterisierung von Goldkatalysatoren	186
8.6.3 Charakterisierung von Rutheniumkatalysatoren	188

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

A	Fläche
acac	Acetylacetonat
Ar	Argon
BMI	<u>B</u> ody <u>M</u> ass <u>I</u> ndex
[BMIM][NTf ₂]	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
[BMPL][TFO]	1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-Trifluormethansulfonat
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
c	Konzentration
CLA	konjugierte Linolsäure Isomere (<u>C</u> onjugated <u>L</u> inoleic <u>A</u> cid)
D	Dispersität
DP	Präparation durch Auffällung (<u>D</u> eposit <u>P</u> recipitation)
DPU	Präparation durch Auffällung mit Harnstoff (<u>D</u> eposit <u>P</u> recipitation with <u>U</u> rea)
Fa.	Firma
FID	<u>F</u> lamm <u>I</u> onisations- <u>D</u> etektor
GC	Gaschromatograph
GHSV	<u>G</u> as <u>H</u> ourly <u>S</u> pace <u>V</u> elocity
GS	Gold-Sol-Methode
h	Stunden
H ₂	Wasserstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
Imp	Imprägnierung
i. Vak.	im Vakuum
IW	Incipient Wetness
K	<u>K</u> orrekturfaktor
LHSV	<u>L</u> iquid <u>H</u> ourly <u>S</u> pace <u>V</u> elocity
M	molar bzw. molare Masse
m	Geradensteigung
Ma. %	Massenprozent
MFC	Massendurchflussregler (<u>M</u> ass <u>F</u> low <u>C</u> ontroller)

mL	Milliliter
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
MTBE	<u>M</u> ethyl- <u>t</u> ert- <u>B</u> utyl <u>e</u> ther
n	Stoffmenge
n.d.	nicht detektierbar
nL	Normliter
p	Druck
R ²	Bestimmtheitsmaß
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
S	Selektivität
SCILL	<u>S</u> olid <u>C</u> atalyst with an <u>I</u> onic <u>L</u> iquid <u>L</u> ayer
Sdp.	Siedepunkt
SI	Sol Immobilisation
Skt.	Skalenteile
St	Stöchiometriefaktor
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
TMCS	<u>T</u> rimethyl <u>chl</u> orsilan
TOS	Betriebszeit (<u>T</u> ime <u>o</u> f <u>S</u> tream)
TPD	<u>T</u> emperatur <u>P</u> rogrammierte <u>D</u> esorption
TPR	<u>T</u> emperatur <u>P</u> rogrammierte <u>R</u> eduktion
TTP	Tri- <i>para</i> -Tolylphosphin
V	Volumen
w	Massenbeladung
X	Umsatz
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (<u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy)
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (<u>X</u> - <u>R</u> ay- <u>D</u> iffraction)
Y	Ausbeute

Griechische Symbole

σ	Standardabweichung
ρ	Dichte
η	Viskosität

Indizes

Ges	gesamt
Hyd	Hydrierung
Isom	Isomerisierung
Kat	Katalysator
LS	<u>L</u> inols <u>sä</u> ure
Ref.	Referenz
Subst.	Substanz
Surf	Oberfläche
Z	Zielprodukte (<i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11- und <i>trans</i> -10, <i>cis</i> -12-CLA)

1 Motivation

Eines der großen Probleme in den heutigen modernen Industrienationen sind die gesundheitlichen Folgen von Übergewicht, dessen Anteil innerhalb der Bevölkerung stetig steigt. Übergewicht kann zu einer ganzen Reihe von Erkrankungen führen, wie Herz- und Gefäßerkrankungen (z.B. Herzinfarkt), Diabetes, Gelenk- und Bewegungsbeschwerden (z. B. Arthrose) und zu einer Erhöhung des Krebsrisikos. Im Jahr 2009 waren in der Bundesrepublik Deutschland 60% der Männer und 43% der Frauen übergewichtig, was als ein Body Mass Index (BMI) über 25 definiert ist ($\text{BMI} = \frac{\text{Gewicht in Kilogramm}}{\text{Körpergröße in Metern}^2}$).^[1] 16% der Männer und 14% der Frauen wurden als fettleibig ($\text{BMI} > 30$) eingestuft. Auf der anderen Seite verfügen die Menschen heute über das Wissen, dass über Lebensweise und Ernährung die körperliche Fitness und somit die Gesundheit erhöht und das Risiko von Krankheiten reduziert werden können. In Folge ist das Bedürfnis nach gesunden Lebensmitteln gestiegen und mit der Nachfrage ist der Markt für diese gewachsen. Dabei spielt auch die Wissenschaft eine entscheidende Rolle, da sie wichtige Erkenntnisse über die Wirkung verschiedener Inhaltsstoffe der Nahrung auf den Organismus liefert. Dieses Wissen über gesundheitsfördernde Wirkstoffe lässt sich ebenso zu Produktions- und Marketingzwecken nutzen. Damit steigt insgesamt das Interesse, Verfahren zu entwickeln, mit denen diese Inhaltsstoffe produziert und gezielt in Nahrungsmittel eingebunden werden können. Hier spielt die Technische Chemie eine wesentliche Rolle, da sie es in einigen Bereichen ermöglicht, diese Nahrungsmittelzusätze preisgünstig in großen Mengen herzustellen.

Zu den gesundheitlich und wirtschaftlich interessanten Inhaltsstoffen gehören auch die konjugierten Linolsäuren (Conjugated Linolic Acids = CLAs), welche in der Lage sind, den Fettabbau des Körpers zu fördern. Dabei wäre die Erzeugung von CLA mittels heterogener Katalyse denkbar, was eine neue Möglichkeit für die Entwicklung alternativer technischer Verfahren zur Herstellung von CLAs darstellen würde. Hierzu kann auf den nachwachsenden Rohstoff Linolsäure zurückgegriffen werden, welcher aus pflanzlichen Ölen gewonnen und durch eine heterogen katalysierte Isomerisierungsreaktion mittels Wasserstoff in CLAs umgewandelt werden kann.

Im Rahmen dieser Promotion sollen daher Katalysatoren zur Herstellung von konjugierten Linolsäuren entwickelt werden. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Selektivität zu den beiden CLA-Isomeren *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA, da die positiven,

gesundheitsfördernden Effekte primär auf diese beiden CLAs zurückzuführen sind. Es wird dabei auf den Arbeiten von M. Kreich aufgebaut, der bereits gute Erfolge mit Silber-Katalysatoren^[2] erzielte, sowie auf Arbeiten von Murzin et al., welche vor allem Ruthenium-Katalysatoren^[3], aber auch weitere Hydrierkatalysatoren^[4] wie Ni, Pd, Pt, Rh, Ir und Os für die Isomerisierung nutzten.

Für die Isomerisierungsversuche stehen zwei Reaktorsysteme zur Verfügung, ein Batch- und ein Trickle-Bed-Reaktor, so dass sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messungen durchgeführt werden können. Der Fokus liegt neben den Katalysatoren auch auf den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Betriebsparametern. Ziel der Arbeit ist daher die Entwicklung geeigneter Katalysatoren für die heterogen katalysierte Linolsäure-Isomerisierung und die Optimierung bei deren Einsatz in den beiden Reaktorsystemen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Was sind CLAs?

Unter dem Sammelbegriff CLA verbergen sich die Konstitutionsisomere der Linolsäure (*cis*-9,*cis*-12-Octadecadiensäure, rot umrahmt), welche über konjugierte Doppelbindungen verfügen (Abbildung 1).



Abbildung 1: Darstellung von Linolsäure und allen theoretisch möglichen CLA-Isomeren.

Es handelt sich um zweifach ungesättigte Fettsäuren, die als verschiedene Regio- und Konfigurationsisomere vorkommen. Daraus ergeben sich theoretisch insgesamt 54 Verbindungen. Von diesen sind jedoch nur die beiden blau gerahmten CLAs *cis*-9, *trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-Octadecadiensäure aufgrund ihres gesundheitlichen Nutzens für die Lebensmittelindustrie und die Medizin von Interesse. Somit wird der Ausdruck CLA häufig nur für diese beiden Substanzen verwendet.

2.1.1 Wirkung von CLAs

Die Existenz von konjugierten Linolsäuren ist schon seit 1930 bekannt, als infrarotspektroskopische Untersuchungen von Fetten in Butter das Vorhandensein von Fettsäuren mit zwei konjugierten Doppelbindungen aufzeigten.^[5] Die Isolierung und der Nachweis der einzelnen Fettsäuren konnte erst mit der Entwicklung von modernen Chromatographiemethoden erbracht werden. Seit 1987, als erstmals von Pariza et al. eine anticarcinogene Wirkung^[6] bei Mäusen mit aus Rindfleisch isolierten CLAs festgestellt wurde, ist das Interesse der Wissenschaft an CLAs sprunghaft angestiegen und wächst kontinuierlich. Seitdem wurden zudem weitere gesundheitsfördernde Effekte von CLAs auf den Organismus entdeckt. Dies führt zu einer stetig wachsenden Menge an Untersuchungen und Publikationen, welche aus den verschiedensten Bereichen stammen wie z. B. dem medizinischen, dem lebensmitteltechnischen, dem agrarwissenschaftlichen oder dem populärwissenschaftlichen Bereich.

Im Folgenden sollen nun die verschiedenen, bisher entdeckten positiven Auswirkungen von *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA auf den Organismus zusammengefasst werden. Nachgewiesen wurden diese durch medizinische Studien über Tierversuche, in Tests mit tierischem und menschlichem Gewebe und durch klinische Studien an Menschen:

Anticarcinogene Wirkung: Der medizinisch interessanteste Effekt von CLA ist die positive Wirkung bei Krebserkrankungen bzw. auf das Krebsrisiko. Dies geschieht auf drei Arten:

Erstens wirken sie sich direkt auf die Karzinogenese (Krebsentstehung) aus.

Zweitens reduzieren sie den Körperfettanteil, was sich indirekt auf das Krebsrisiko auswirkt.

Drittens verringern sie den Kräfteverfall, was die Behandlung vor allem bei Krebs im fortgeschrittenen Stadium erleichtert.^[7] Diese Effekte zeigen sich sowohl in verschiedenen Tierversuchen als auch in In-vitro-Tests. So wird z.B. bei Nagetieren die Entstehung von epidermalen Tumoren, Darmkrebs oder Brustkrebs durch CLA-Behandlung im Vergleich zu

unbehandelten Tieren um die Hälfte herabgesenkt.^[6] Auch bei der Behandlung von Krebszellen zeigt sich unter anderem bei In-vitro-Versuchen an menschlichen Krebszellen wie z. B. maligne Melanomzellen oder Brustkrebszellen durch die Zugabe von CLA eine deutliche Hemmung des Wachstums.^[8,9] Insbesondere ist dies mit der *trans*-9,*trans*-11-CLA möglich.^[10]

Reduktion des Körperfetts und anabole Wirkung: Der hinsichtlich Werbung und Vermarktung interessanteste Effekt von CLA ist der Abbau von Körperfett bei zeitgleichem Aufbau von Muskelmasse. Dies führt zu einer Verbesserung des Verhältnisses von Körperfett zu Körpermasse.^[11] So lässt sich bei Mäusen, Ratten und Hühnern durch Zufütterung von 0,5 Ma.% CLA in der Nahrung eine deutliche Senkung des Körperfetts von 57-70% registrieren.^[12] Der bisher durch Tierversuche mehrfach bestätigte Effekt der Abnahme an Körperfett durch CLA-Einnahme lässt sich auch beim Menschen bestätigen.^[13-15] So zeigten z. B. klinische Studien über 12 Monate mit 134 gesunden Testpersonen, dass die Einnahme von 3,4 g CLA pro Tag zu einer Reduzierung des Körperfetts von ca. 9% führte.^[16] Auch wurde bei der Behandlung von Cellulitis beim Menschen eine deutliche Verbesserung durch ergänzende CLA-Einnahme beobachtet.^[17] Aufgrund der anabolen Wirkung von CLA gibt es in den USA seit 1996 kommerzielle Nahrungsergänzungsmittel mit CLA (Abbildung 2) für Athleten und Bodybuilder.^[18]



Abbildung 2: CLA-Kapseln als Nahrungsergänzung für Bodybuilder.^[19]

Verzögerung und Rückgang von Arteriosklerose: Aufgrund seiner Eigenschaften als Antioxidant ist CLA in der Lage Arteriosklerose zu bekämpfen, weil diese durch oxidierte Derivate des Cholesterins hervorgerufen werden kann. Deren Entstehung wird durch CLA unterbunden. Da Arteriosklerose eine Reihe von unterschiedlichen Folgeerscheinungen wie Herzinfarkt, Schlaganfall, Angina oder Thrombose nach sich ziehen kann, lassen sich auch

diese über CLA indirekt bekämpfen. Hierzu kommt noch ein **antithrombotischer Effekt** der CLA, also die Reduzierung der Blutgerinnung, was sich ebenfalls positiv auf einige der genannten Krankheiten auswirkt. Wie z. B. an Versuchen mit Kaninchen gezeigt wurde, reichen schon geringe Mengen CLA in der Nahrung (0,1%) aus, um Arteriosklerose zu verhindern.^[20]

Antidiabetischer Effekt: CLA erhöht die Sensibilisierung für Insulin und verfügt somit auch über eine antidiabetische Wirkung. Dies führt zu einer Normalisierung der Glucosetoleranz und senkt den freien Fettsäuregehalt im Blut. So lässt sich z. B. bei übergewichtigen Ratten durch eine CLA-haltige Ernährung (1,5%) der Zucker- und Insulinspiegel deutlich absenken.^[21]

Stärkung des Immunsystems: Ein weiterer wichtiger Effekt, der durch den Konsum von CLA hervorgerufen wird, ist die Stärkung des Immunsystems.^[22] Wird das Immunsystem eines Lebewesens durch bakterielle Lipopolysaccharide gereizt, kommt es zu einer Cytokinausschüttung. Hierdurch folgt innerhalb von 24 h eine Abnahme des Körpergewichts. Bei Versuchen mit Mäusen und Hühnern zeigte sich bei CLA-Aufnahme eine deutlich geringere Gewichtsabnahme in Folge von Erkrankung als bei CLA-los ernährten Artgenossen.^[8]

Verstärkung der Knochenbildung: CLA sorgt für eine Zunahme an Knochenmasse.^[23] Wie zuvor erwähnt, wirkt CLA Cytokin entgegen. Da dieses mitverantwortlich für den Knochenabbau ist, wird dieser Effekt durch die CLA abgeschwächt.^[8]

Neben den positiven Eigenschaften von CLA sind bisher keine negativen Effekte bekannt. So zeigte die Studie von Gaullier et al.^[16] mit 134 Teilnehmern über ein Jahr eine gute Verträglichkeit von 3,4 g CLA pro Tag. Auch eine toxikologische Studie von Brouwer et al.^[24], bei der den Teilnehmern über 3 Wochen gezielt hohe Dosen an *cis*-9,*trans*-11-CLA (14,6 g/Tag) und *trans*-10,*cis*-12-CLA (4,7 g/Tag) verabreicht wurden, zeigte bei Messungen der Leber- und Nierenfunktion keine Abweichungen zu den normalen Werten.

2.1.2 Vorkommen in Nahrungsmitteln

In Lebensmitteln kommt CLA in höheren Mengen nur in Fleisch- und Milchprodukten von Wiederkäuern natürlich vor. Hierbei handelt es sich um Zwischenprodukte, die im Pansen durch die Linolsäureisomerase des Pankreasbakteriums *Butyrivibrio fibrisolvens* bei der biologischen Hydrierung von Linolsäure zu Stearinsäure (Octadecansäure) gebildet werden.^[25-28] Die Linolsäure stammt dabei aus Pflanzenfetten, welche mit der Nahrung von den Wiederkäuern aufgenommen werden. Der Gehalt an CLA in Fleisch- und Milchprodukten hängt somit ganz besonders von der Ernährung der Tiere, aber auch von weiteren Faktoren wie dem pH-Wert im Pansen, dem Alter des Tieres oder der Jahreszeit ab.^[29-31] In den aus Fleisch und Milch gewonnenen Nahrungsmitteln variiert der Anteil an CLAs im Fett je nach Art und Zubereitung des Lebensmittels. So wirken sich bei Käse die eingesetzten Kulturen und die Reifung auf den CLA-Anteil aus.^[32] Die thermische Behandlung von Fleisch (Kochen, Braten oder Mikrowelle) verändert den CLA-Anteil nur geringfügig.^[33]

Untersuchungen von Fritsche et al.^[34] an verschiedenen Lebensmitteln des Alltags zeigen z. B. die Variation im CLA-Gehalt, die innerhalb einer Gruppe von Lebensmitteln auftreten kann. So liegt bei Käse der mittlere CLA-Gehalt bei 0,84% (Anteil CLA an allen Fettsäuren), wovon Gouda mit nur 0,4% und alter Emmentaler mit 1,7% entsprechend stark abweichen.

Basierend auf seinen Daten und den Ernährungsgewohnheiten eines deutschen Staatsbürgers lässt sich die täglich aufgenommene Menge an CLA für Männer mit 0,44 g und Frauen mit 0,36 g berechnen.^[34]

In Tabelle 1 ist zum einen der Gesamtgehalt an CLA im Fett einiger ausgewählter, repräsentativer Nahrungsmittel und zum anderen der Anteil an der *cis-9,trans-11*-CLA im Bezug auf die Gesamtmenge an CLA aufgelistet. Für die verschiedenen Pflanzenöle lässt sich ein vergleichsweise geringer prozentualer Anteil an *cis-9,trans-11*-CLA ausmachen. Dieser wird jedoch durch einen etwa gleich großen Anteil an *trans-10,cis-12*-CLA (ca. 40%) ausgeglichen. Dabei liegt der Anteil von CLA an der Fettgesamtmenge für alle Nahrungsmittel unterhalb von einem Prozent und ist damit recht gering. Um jedoch die positiven Effekte auf die Gesundheit des Menschen wie z. B. die Fettreduktion zu erreichen, werden wesentlich höhere Mengen an CLA benötigt. In den verschiedenen klinischen Studien wurden daher tägliche Dosen zwischen 1,7 g und 7 g verabreicht.^[35,36]

Tabelle 1: CLA-Gehalt und Anteil an *cis*-9, *trans*-11-CLA am Beispiel einiger ausgewählter Lebensmittel.^[8, 37]

Nahrungsmittel	CLA gesamt (mg/g Fett)	c9,t11-CLA (%) ^[37]	Nahrungsmittel	CLA gesamt (mg/g Fett)	c9,t11-CLA (%) ^[37]
Milchprodukte			Fisch / Fleisch		
Rohmilch	5,5		Rinderhack	4,3 ± 0,13	85
Homogenisierte Milch	5,5 ± 0,30	92	Kalb	2,7 ± 0,24	84
Butter	4,7 ± 0,36	88	Lamm	5,6 ± 0,29	92
Kondensmilch	7,0 ± 0,29	82	Schwein	0,6 ± 0,06	82
Buttermilch	5,4 ± 0,16	89	Huhn	0,9 ± 0,02	84
saure Sahne	4,6 ± 0,46	90	Truthahn	2,5 ± 0,04	76
Eiscreme	3,6 ± 0,10	86	Lachs	0,3 ± 0,05	n.d.
Joghurt	4,8 ± 0,26	84	Eigelb	0,6 ± 0,05	82
fettarmer Joghurt	4,4 ± 0,21	86	Öle		
Cheddar Käse	4,1 ± 0,14	80	Distelöl	0,7 ± 0,14	44
			Sonnenblumenöl	0,4 ± 0,02	38
			Raps	0,5 ± 0,07	44
			Rindertalg	2,6 ± 0,01	84

2.1.3 Functional Food

Da natürliche Lebensmittel nur geringe Mengen an CLA enthalten, wäre es denkbar CLA herkömmlichen Lebensmitteln zuzusetzen. Diese Lebensmittel hätten dadurch einen gesundheitlichen Zusatznutzen. In solchen Fällen spricht man von „Functional Food“. Bekannte Beispiele für diese Functional Food in Deutschland sind probiotische Joghurts, welche die Abwehrkräfte des Körpers stärken, Margarine mit Phytosterinen, welche den Cholesterinspiegel senken, Brot mit Omega-3-Fettsäuren, welche das Risiko von Herz-Kreislauf-Krankheiten senken sollen oder ACE-Getränke, welche mit Vitaminen und Mineralstoffen angereichert sind. Functional Food lässt sich zudem sozioökonomischen und demographischen Veränderungen innerhalb der Bevölkerung gut anpassen, wie z. B. dem Anstieg der Lebenserwartung und den damit auftretenden Alterserkrankungen oder dem zunehmenden Anteil an Übergewichtigen. Somit ist es auch möglich Functional Food für bestimmte Bevölkerungsgruppen wie alte Menschen, schwangere Frauen, Kinder und Jugendliche in den verschiedenen Wachstumsphasen zu produzieren.

Das Thema Functional Food und seine Zusatzstoffe sind daher von starker Relevanz und richtungsweisend für die Nahrungsmittelindustrie und die Lebensmittelchemie. So sollten nach Peter Brabeck-Letmathe, Vorstandsvorsitzender von Nestlé bis 2007 (Jahresumsatz von 60 Milliarden Euro), in Zukunft nur noch Produkte auf den Markt gebracht werden, welche über einen gesundheitlichen Zusatznutzen verfügen.^[38] Je nach Land gelten dabei unterschiedliche Regeln, ab wann ein Lebensmittel als Functional Food gilt. In Japan, wo

zuerst Functional Food auf den Markt kamen, ist der Begriff Functional Food wie nachfolgend definiert und nur Produkte, die diesen rechtlich festgeschriebenen Bestimmungen entsprechen, dürfen das „FOSHU“-Siegel (Food Of Specified Health Use) tragen:^[39]

- 1.) Functional Food sind Nahrungsmittel (keine Kapseln, Tabletten oder Pulver), die auf Inhaltsstoffen natürlichen Ursprungs basieren.
- 2.) Sie können und sollten als Teil der täglichen Nahrungszufuhr aufgenommen werden.
- 3.) Sie haben eine definierte Auswirkung auf den Organismus, z.B.:
 - Verbesserung der Immunabwehrfunktionen
 - Vorbeugung gegen spezifische Krankheiten
 - Unterstützung bei der Genesung von bestimmten Krankheiten
 - Kontrolle von physischen und psychischen Beschwerden
 - Verlangsamung des Alterungsprozesses

Nahrungsmittel mit zugesetzter CLA würden genau diesen Definitionen entsprechen. Solche sind beispielsweise in Spanien bereits seit einigen Jahren auf dem Markt unter anderem als Säfte und Milchmodgetränke. Dabei liegen die CLAs jedoch nicht als reine Fettsäuren vor, sondern in Form von Triglyceriden.

2.2 Herstellung von CLAs

Bevor CLAs Nahrungsmitteln zugesetzt werden können, müssen sie zuerst technisch produziert werden. Dabei muss eine Vielzahl von Anforderungen erfüllt sein, um ein wirtschaftlich und technisch effizientes Verfahren zu etablieren. So müssen die gewünschten CLAs in hoher Ausbeute und frei von schädlichen Verunreinigungen möglichst kostengünstig hergestellt werden. Dabei ist es notwendig, neben der etablierten industriellen Herstellung, alternative Methoden zu betrachten und zu optimieren. Im Folgenden soll daher auf die industrielle Herstellung von CLAs eingegangen werden sowie auf verschiedene Methoden aus den unterschiedlichen Bereichen der Chemie. Dabei soll hier das Hauptaugenmerk auf der heterogenen Katalyse als potentielle Produktionsmöglichkeit liegen.

2.2.1 Industrielle Herstellung

Industriell werden CLAs durch alkalische Isomerisierung von Linolsäure gewonnen. Bei diesem seit den 50er Jahren bekannten Prozess werden Linolsäurealkylester zusammen mit Natrium- oder Kaliumhydroxid stark erhitzt (200°C - 300°C), wodurch die Isomerisierung eintritt.^[40,41] Dabei läuft die Isomerisierung schneller ab, wenn an Stelle von Wasser organische Lösungsmittel genutzt werden, wobei sich Alkohole und Glycol gut eignen, am besten jedoch Glycolether.^[40] Bei der alkalischen Isomerisierung werden neben den gewünschten *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA auch die Isomere der 9,11-, 10,12- und 11,13-CLAs gebildet.^[41,42] Die industrielle Herstellung ist jedoch nicht auf die Isomerisierung an sich beschränkt, sondern hat die Produktion von Triglyceriden mit CLAs als Seitenketten zum Ziel (Abbildung 3). Dies liegt daran, dass der Mensch Fettsäuren mit der Nahrung generell als Fette oder Öle aufnimmt. Zudem wären die CLAs als reine Fettsäuren chemisch reaktiv, was sich auf den Geschmack der Nahrungsmittel auswirken und zu Verfärbungen führen könnte.^[43,44]

Hierzu wird zuerst die Linolsäure aus den Triglyceriden von Linolsäure-reichen Ölen (z.B. Distel- oder Sonnenblumenöl) über enzymatische oder alkalisch katalysierte Hydrolyse gewonnen. Dies geschieht bei 20°C - 70°C mit etwa 50% Wasser (Schritt 1). Im Anschluss werden mittels Phasenseparation das Wasser und die Alkohole abgetrennt. Die organische Phase wird aufgereinigt und die Linolsäure über Destillation erhalten.^[45] Für die folgende Isomerisierung wird die Linolsäure zu Alkylestern verestert (Ethyl- bzw. Methylester) (Schritt 2). Diese werden unter Inertgas bei 90°C - 150°C mit Alkalimetallalkoholaten (Kaliummethanolat, Kaliumethanolat oder Kalium-*t*-butylat) als Katalysator isomerisiert (Schritt 3). Um die CLAs direkt zu erhalten wird mit 75% - 85% Phosphorsäure neutralisiert, die wässrige Phase bei 50°C bis 100°C abgetrennt und die CLAs anschließend bei 100°C im Vakuum getrocknet.^[46] Normalerweise werden die CLA-Alkylester jedoch nicht zu CLA aufgearbeitet, sondern werden destillativ aufgetrennt und die Alkylester der beiden Ziel-CLAs *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA zu Triglyceriden umgeestert (Schritt 4). Die Umesterung erfolgt mit Glycerol bei 90°C - 160°C über 3 h in Anwesenheit von Triacetin (Triacetylglycerid) mit Alkalimetallalkoholaten (z. B. Natriummethanolat). Dabei tritt trotz des Einsatzes von Alkalimetallalkoholaten keine erneute Isomerisierung auf. Über Destillation werden die Alkylester von den Triglyceriden abgetrennt. Das erhaltene Öl wird im Dünnschichtverdampfer aufgereinigt.^[43]

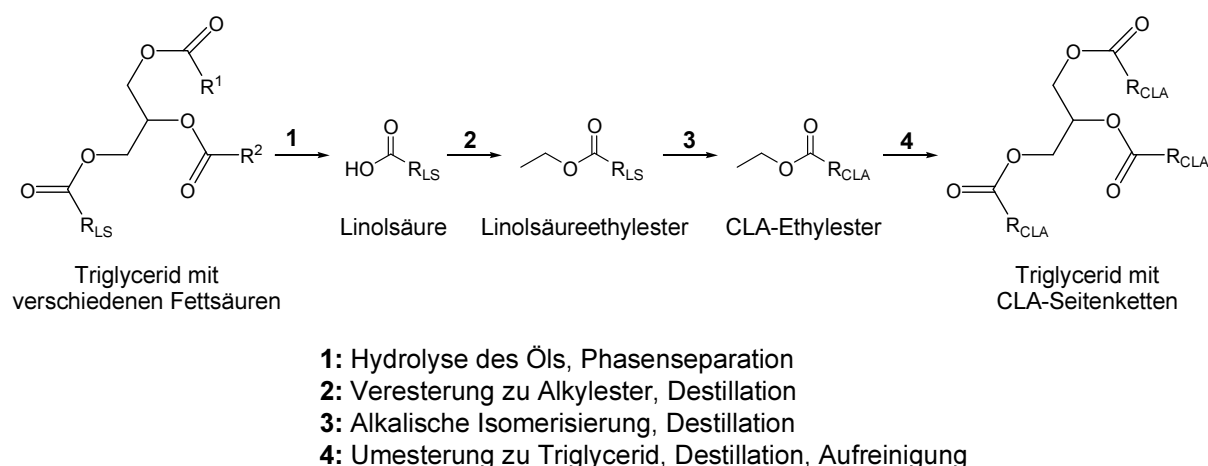


Abbildung 3: Schematische Darstellung der einzelnen Herstellungsschritte von CLA-haltigen Ölen.

2.2.2 Biochemische CLA-Gewinnung und organische Synthese

CLAs entstehen in geringen Mengen auf natürlichem Weg bei Wiederkäuern als Zwischenprodukte bei der biologischen Hydrierung von Linolsäure zu Stearinsäure durch die Linolsäureisomerase des Pankreasbakteriums *Butyrivibrio fibrisolvens*. Die biochemischen Herstellungsmethoden von CLA beruhen daher entweder auf der Verwendung von Bakterien oder aus diesen extrahierten Enzymen.

Bei der Verwendung von *Butyrivibrio fibrisolvens* A38^[47] können nur geringe Mengen an Linolsäure (100 mg/L) zugegeben werden, da sich zu hohe Linolsäurekonzentrationen negativ auf das Zellwachstum auswirken. Dabei ist die Selektivität zu CLAs umso höher, je geringer die Konzentration an Linolsäure ist. Die Ausbeute bei hohen Konzentrationen kann nicht durch eine längere Reaktionszeit gesteigert werden, denn die CLA-Konzentration nimmt mit der Zeit zu Gunsten der Hydrierprodukte ab. Die gebildete Menge an CLAs ist bei der Durchführung unter aeroben Bedingungen höher als unter anaeroben, weil die Anwesenheit von Luftsauerstoff die Hydrieraktivität verringert.

Auch die direkte Fermentierung von Pflanzenölen zu CLA ist bakteriell möglich. Hierzu wurde von Dong und Qi^[48] das Bakterium *Lactobacillus acidophilus* 1.1854 eingesetzt, das unter optimierten Bedingungen 50% der im Öl enthaltenen Linolsäure umsetzen konnte. Jedoch können nur geringe Mengen Öl eingesetzt werden (0 – 180 µL auf 20 mL Kulturmedium) bei langen Reaktionszeiten (8 – 26 h).

Mit dem aus dem *Lactobacillus acidophilus* isolierten Enzym CCRC 14079 lassen sich CLAs ausgehend von Linolsäure herstellen.^[49] Dabei wurden 50 bzw. 75 mg Linolsäure mit verschiedenen Mengen von 25 bis 75 mg Enzym bei 50°C und pH 5 innerhalb von 10 min

umgesetzt. Dies führte zur Bildung von 6% bis 19% CLAs. An den CLAs stellte *cis*-9,*trans*-11-CLA einen Anteil von 14%. Der Anteil an *trans*-10,*cis*-12-CLA war nur geringfügig.

Neben den biochemischen Verfahren ist auch über die organische Synthese die CLA-Gewinnung möglich. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine technisch relevante Herstellung, sondern um die gezielte Herstellung einzelner Isomere. Hiermit ist auch die Bildung von in der Natur selten vorkommenden CLAs realisierbar, z. B. Δ 7,9-CLA.^[50,51] Ausgehend von verschiedenen Edukten sind unterschiedliche Syntheserouten möglich. So können die konjugierten Doppelbindungen z. B. durch die Hydrierung von Dreifachbindungen mit Lindlarkatalysatoren,^[52] die Dehydratisierung von ungesättigten Alkoholen oder die Verknüpfung eines ungesättigten Aldehyds über Wittig erfolgen. Auch für die Bildung der Carboxygruppe gibt es verschiedene Möglichkeiten wie z. B. die Oxidation eines Aldehyds oder Alkohols. Einen Überblick über verschiedene Syntheserouten bietet die Dissertation von C. Kellersmann.^[53]

2.2.3 Homogen katalysierte Linolsäure-Isomerisierung

CLAs lassen sich auch mittels homogenen, Metall-basierten Katalysatoren herstellen z. B. mit einem TTP-Rhodiumkatalysator (TTP = Tri-*para*-Tolylphosphin, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3$).^[54] Bei der homogenen Katalyse liegt der Vorteil dabei in einer guten Vermischung des Katalysators mit dem Edukt, wodurch meist hohe Umsätze und gute Selektivitäten erreicht werden. Durch die gute Vermischung ist jedoch die Abtrennung des Katalysators und damit der Austrag von Katalysatorresten in das Produkt das Hauptproblem. Dies gilt besonders im Bereich der Lebensmittelchemie, da hier das Produkt frei von Verunreinigungen sein muss.

Mit $\text{RhH}(\text{TTP})_2$ wurden in der Arbeit von Andjelkovic et al.^[54] verschiedene handelsübliche Pflanzenöle und Linolsäuremethylester umgesetzt. Dabei wurden 10 g Methylester und 5 mL absolutes Ethanol in einen Reaktionskolben gefüllt und mit 25 mg des Katalysatorausgangsstoffs $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ der Katalysator hergestellt. Das Ganze wurde bei 60°C unter Ar mit einer Reaktionszeit von 24 h umgesetzt. Nach Reaktionsende ergab sich ein Umsatz von 83%, wobei vor allem die beiden gesundheitsfördernden CLAs *cis*-9,*trans*-11-CLA mit 34% und *trans*-10,*cis*-12-CLA mit 45% gebildet wurden. *trans*-9,*trans*-11-CLA entstand dabei nur in geringen Mengen von 2%. Die Aufarbeitung der Produkte ist jedoch aufwendig, da zuerst das Ethanol abgezogen werden musste. Der erhaltene Rückstand wurde in *n*-Decan

gelöst und musste mittels Flash-Chromatographie auf Silica-Gel aufgereinigt werden, wodurch auch der Katalysator abgetrennt wird.

Nachteilig ist zudem, dass der eingesetzte TTP-Rhodiumkatalysator vor der Reaktion erst noch aus einer Katalysatorvorstufe (RhCl_3) synthetisiert werden muss, was zu erhöhtem Material- und Arbeitsaufwand führt. Diese Synthese ist in Abbildung 4 dargestellt:

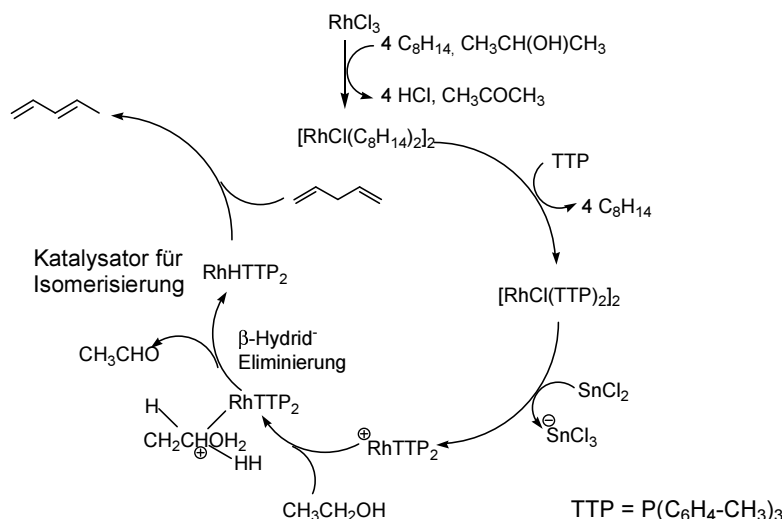


Abbildung 4: Synthese des Rhodium-Katalysators für die homogene Linolsäure-Isomerisierung.^[54]

Für Öle ist die Selektivität der beiden Ziel-CLAs deutlich geringer als mit dem Methylester. So ergab sich für Soja- bzw. Pflanzenöl 20% bzw. 27% *cis*-9,*trans*-11-CLA und 21% bzw. 28% *trans*-10,*cis*-12-CLA. Neben $\text{RhH}(\text{TTP})_2$ wurden auch mit dem Wilkinson-Katalysator ($[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$) gute Ergebnisse bei der Isomerisierung von Ölen erzielt (40% *cis*-9,*trans*-11-CLA an allen CLAs bei fast vollständigem Umsatz).^[55]

Man geht davon aus, dass es sich hierbei um einen kombinierten Additions-/ Eliminations-Mechanismus handelt (Abbildung 5). An die Doppelbindung werden Wasserstoff und Rhodium addiert. Durch die Eliminierung eines anderen Wasserstoffatoms der Fettsäure wird diese isomerisiert und der Katalysator abgespalten. Dieser Mechanismus ist dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus^[56] recht ähnlich, der die Oberflächenreaktionen bei der heterogenen Katalyse beschreibt (Kapitel 2.3). Die guten Ergebnisse mit dem homogenen Katalysator erklären sich auch dadurch, dass der für die Isomerisierung benötigte Wasserstoff nur in äquivalenten Mengen mit den Linolsäureestern reagieren kann und es somit nicht wie bei heterogenen Katalysatoren zu Hydrierung kommen kann.

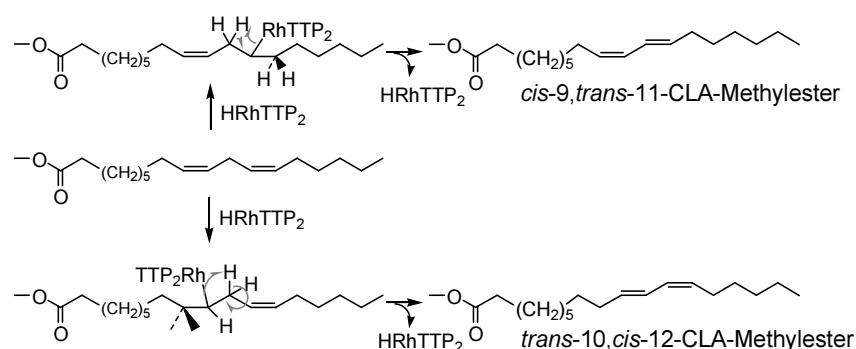


Abbildung 5: Additions-Eliminations-Mechanismus für die homogen katalysierte Isomerisierung von Linolsäuremethylester.^[54]

2.3 Heterogen katalysierte Linolsäure-Isomerisierung

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse ist die Abtrennung des Katalysators bei der heterogenen Katalyse erheblich einfacher und meist mit einfachen physikalischen Methoden wie Filtration zu erreichen, weshalb sie in den meisten Fällen für den Einsatz in industriellen Prozessen bevorzugt wird. Dem entsprechend sind heterogene Katalysatoren auch für die Linolsäure-Isomerisierung von besonderem Interesse. In der Literatur gibt es hierfür bereits verschiedene Katalysatorsysteme: So wurden in der Forschungsgruppe um Murzin vor allem Rutheniumkatalysatoren^[3,57-60] mit verschiedenen Oxidträgern wie SiO₂ und Al₂O₃ und Zeolithen wie MCM-22, MCM-41 sowie Y- und β -Zeolith verwendet. Daneben wurden aber auch andere Metallkatalysatoren wie Nickel^[57,61-63], Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium eingesetzt.^[4,64] In der Arbeitsgruppe Claus wurden neben diesen bekannten Hydrierkatalysatoren gute Ergebnisse mit Silberkatalysatoren erzielt.^[2,65]

Ähnlich der homogen katalysierten Reaktion läuft die heterogen katalysierte Isomerisierung ebenfalls als eine Kombination aus Additions- und Eliminierungs-Mechanismus ab. Bei diesem so genannten Horiuti-Polanyi-Mechanismus^[56] kann es zusätzlich neben der Isomerisierung auch zur Hydrierung der Doppelbindungen kommen. Dabei wird ein Edukt über seine Doppelbindung am Katalysator adsorbiert und anschließend durch ein adsorbiertes Wasserstoffatom partiell hydriert, wodurch sich ein semi-hydriertes Intermediat bildet. Dieses kann nun entweder durch ein weiteres adsorbiertes Wasserstoffatom in ein Hydrierprodukt oder durch die Eliminierung eines Wasserstoffatoms in ein Isomerisierungsprodukt umgewandelt werden (Abbildung 6).

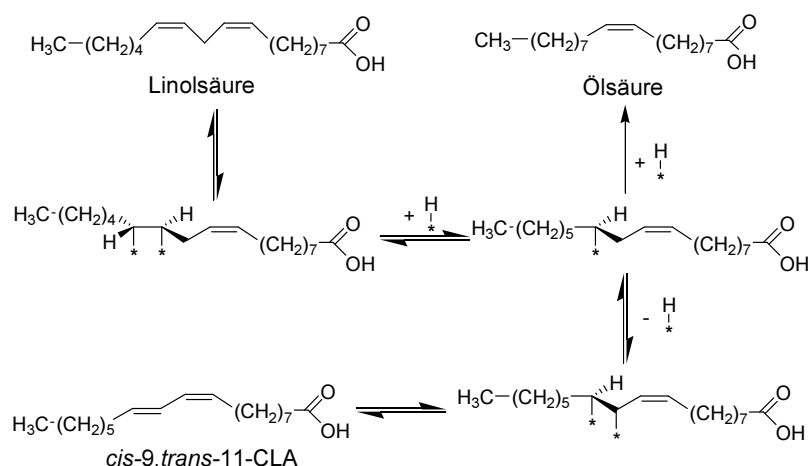


Abbildung 6: Additions-Eliminierungs-Mechanismus nach Horiuti & Polanyi für die Isomerisierung und Hydrierung von Linolsäure an heterogenen Katalysatoren.^[56]

Ob es also zu einer Isomerisierung oder Hydrierung kommt, wird stark von dem Angebot an Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst. Dies kann zum einen über den zugeführten Wasserstoff und Druck geregelt werden. Zum anderen hängt es entscheidend von der Wasserstoffadsorptionsstärke des Aktivmetalls des Katalysators ab.

Ausgehend von Linolsäure können durch Isomerisierung die Lagen der Doppelbindung verändert werden, wodurch verschiedene CLAs entstehen können. Da Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen energetisch niedriger (z. B. Modell des Teilchen im Kasten^[66]) und damit wesentlich stabiler sind als Verbindungen mit separierten Doppelbindungen, ist die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion zu Linolsäure gering. Die gebildeten CLAs können jedoch in weitere CLAs umgewandelt werden, wobei sich entweder die Lage oder die Konfiguration der Doppelbindungen ändert. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit der Hydrierung, wodurch sich einfach ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure oder Vaccensäure bilden können. Diese können dann zur Stearinsäure weiterhydriert werden oder durch Isomerisierung andere ungesättigte Fettsäuren bilden. Dies führt zu einem komplexen Reaktionsnetzwerk, welches in Abbildung 7 vereinfacht dargestellt ist.

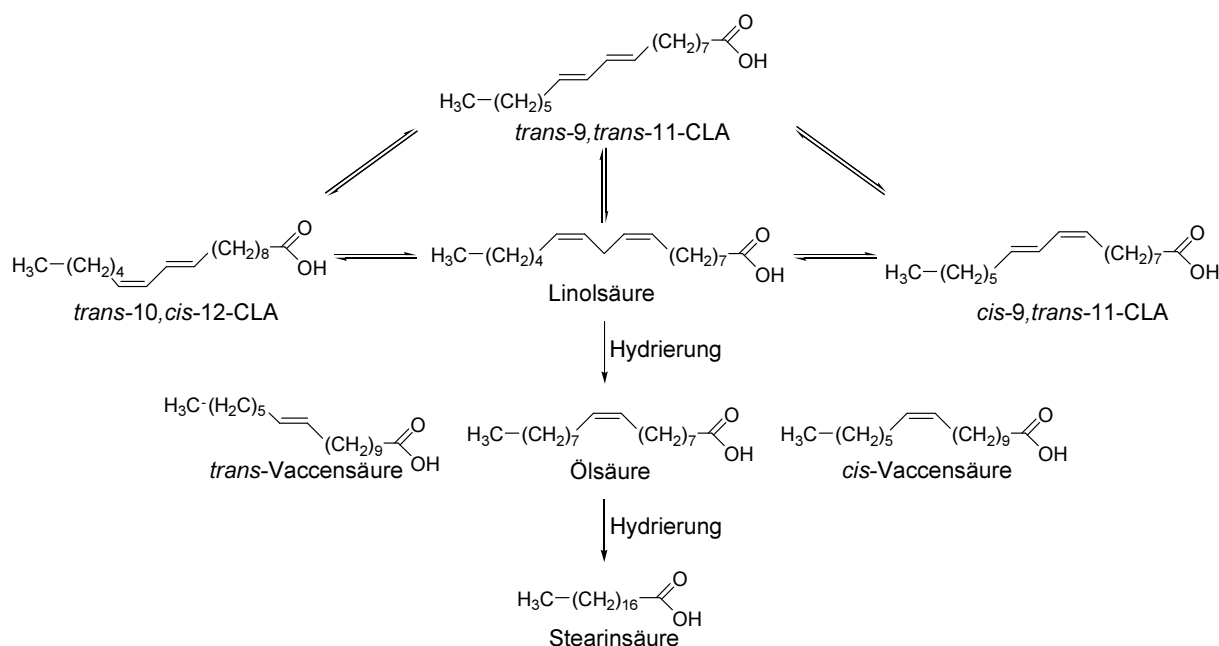


Abbildung 7: Reaktionsnetzwerk für die Isomerisierung und Hydrierung von Linolsäure an heterogenen Katalysatoren.^[67]

An diesem Reaktionsnetzwerk sind jedoch nicht nur *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA von Interesse, sondern auch die *trans*-Vaccensäure. Diese kann durch die Δ^9 -Desaturase in *cis*-9,*trans*-11-CLA umgewandelt werden, wie aus Untersuchungen der Chemie des Pansen bekannt ist.^[27,68-70] Dieses Enzym ist dabei nicht nur auf Wiederkäuer beschränkt, sondern kommt auch bei anderen Säugetieren vor. Eine Ernährung mit *trans*-Vaccensäure-haltigen Speisen führt somit auch beim Menschen zur Bildung von *cis*-9,*trans*-11-CLA und kann damit die Gesundheit fördern.^[71-73] *trans*-Fettsäuren sind insgesamt thermodynamisch stabiler, was hier von Vorteil ist.^[40] Bei der Isomerisierung ist dies jedoch ein Nachteil, da bei den CLAs dadurch stets das *trans*-9,*trans*-11-Isomer gebildet wird. Dieses ist unerwünscht, da *trans*-Fettsäuren koronare Krankheiten wie Herzinfarkt oder Arteriosklerose verursachen können.^[74]

2.3.1 Rutheniumkatalysatoren

Seit 2002 beschäftigt sich die Arbeitsgruppe um Murzin mit der Isomerisierung von Linolsäure an heterogenen Katalysatoren.^[57] Dabei wurden schon zu Beginn Rutheniumkatalysatoren eingesetzt. Diese sind gute Hydrierkatalysatoren, so dass für den Erfolg der Isomerisierung die Konzentration an chemisorbiertem Wasserstoff während der Reaktion entscheidend ist.^[58] Die Reaktionsprodukte können über die Reaktionsbedingungen

gesteuert werden: Erfolgt die Reaktion unter direkter Zuführung von Wasserstoff, resultiert daraus die vollständige Hydrierung zu Stearinsäure.^[61,75] Wird die Reaktion ohne Wasserstoff durchgeführt, so lässt sich zwar die Isomerisierung von Linolsäure ($S = 64\%$) beobachten, die Umsätze sind dabei jedoch gering (11%).^[57] Die besten Resultate werden erzielt, wenn der Katalysator vor Beginn der Reaktion im Wasserstoffstrom bei 100°C vorbehandelt und die anschließende Reaktion unter Inertgas durchgeführt wird. Dadurch wird der Katalysator vor der Reaktion entsprechend mit Wasserstoff beladen, der während der Reaktion für die Isomerisierung zur Verfügung steht. Ein Überangebot an Wasserstoff lässt sich dadurch vermeiden.

Neben der Wasserstoffzufuhr können sich zudem weitere Reaktionsbedingungen wie Reaktionstemperatur, Lösungsmittel, Vorbehandlung, Partikelgröße oder Menge des Katalysators auf die Isomerisierung auswirken. Eine Übersicht über diese Faktoren und Ihre Folgen auf die Isomerisierung bietet Tabelle 2, welche die Ergebnisse von Murzin et al.^[60] an zwei kommerziellen Ru-Katalysatoren (Johnson Matthey: 5% Ru auf Kohle (Fluka) und 5% Ru auf Al_2O_3) präsentiert.

Es zeigt sich, dass bei der Reaktion für Katalysatorpartikel unterhalb von $125\ \mu\text{m}$ keine Stofftransportlimitierung vorliegt. Oberhalb dieser Größe nimmt der Umsatz proportional zu ihrer Partikelgröße ab, was auf eine Stofftransportlimitierung in diesem Bereich hinweist. Die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten (S_{Isom}) ist davon jedoch unabhängig.

Das Lösungsmittel kann sich über seine physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Polarität, Adsorptionsstärke und Löslichkeit der Linolsäure auf die Reaktion auswirken. So ist der Umsatz von 13% beim Einsatz von Cyclohexan vor allem auf die niedrige Reaktionstemperatur (76°C) zurückzuführen. Insgesamt zeigt sich, dass sich unpolare Lösungsmittel besser für die Isomerisierung eignen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass polare Lösungsmittel stärker am Katalysator adsorbieren und somit Linolsäure verdrängen.^[57] Dies führt zu einem höheren Verhältnis von Wasserstoff zu Linolsäure an der Katalysatoroberfläche, was die Hydrierung begünstigt.

Über die Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt sich zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, was zu einem höheren Umsatz führt, und zum anderen die Bedeckung des Katalysators mit Wasserstoff absenken, was wiederum die Isomerisierung fördert.^[57] Recht einfach kann das Verhältnis von Linolsäure zu Wasserstoff über die Menge an Katalysator oder die Konzentration an Linolsäure variiert werden. Dies führt bei einer Erhöhung des Linolsäure/Katalysator-Verhältnisses zu einer Erhöhung der Selektivität, aber auch zu einer Abnahme des Umsatzes.^[64]

Tabelle 2: Variation der Reaktionsparameter bei der Isomerisierung von Linolsäure an Ru-Katalysatoren.^[60]

Katalysator	Solvent	T _{H2ads}	T _{Reaktion}	Katalysator- menge	Partikel- größe	c _{LS}	X _{LS}	S _{Isom}	S _{Hyd}	S _Z
		[°C]	[°C]	[mg]	[µm]	[mol/L]	[%]			
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	0-45	0,01	48	0,87	0,13	0,35
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	45-63	0,01	43	0,88	0,12	0,36
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	63-71	0,01	41	0,89	0,11	0,38
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	90-125	0,01	44	0,87	0,13	0,36
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	125-180	0,01	33	0,89	0,11	0,43
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	>180	0,01	26	0,89	0,11	0,45
Ru/C	Cyclohexan	100	76	200	0-180	0,01	13	0,65	0,35	0,23
Ru/C	1-Propanol	100	92	200	0-180	0,01	59	0,41	0,59	0,04
Ru/C	Isooctan	100	95	200	0-180	0,01	40	0,45	0,55	0,12
Ru/C	<i>n</i> -Nonan	100	145	200	0-180	0,01	31	0,90	0,10	0,56
Ru/C	1-Octanol	100	100	50	0-180	0,01	28	0,66	0,34	0,26
Ru/C	1-Octanol	100	120	50	0-180	0,01	38	0,73	0,27	0,27
Ru/C	1-Octanol	100	120	200	0-180	0,01	75	0,43	0,57	0,06
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	120	200	0-180	0,01	72	0,66	0,34	0,24
Ru/C	<i>n</i> -Decan		120	200	0-180	0,01	11	0,89	0,11	0,64
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	145	200	0-180	0,01	33	0,91	0,09	0,57
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	200	0-180	0,01	49	0,85	0,15	0,37
Ru/C	<i>n</i> -Decan	180	120	200	0-180	0,01	48	0,73	0,27	0,26
Ru/C	<i>n</i> -Decan	180	165	200	0-180	0,01	49	0,83	0,17	0,29
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	400	0-180	0,01	63	0,87	0,13	0,29
Ru/C	<i>n</i> -Decan	180	120	400	0-180	0,01	73	0,70	0,30	0,15
Ru/C	<i>n</i> -Decan	180	165	400	0-180	0,01	66	0,87	0,13	0,27
Ru/C	<i>n</i> -Decan		165	200	0-180	0,01	45	0,94	0,06	0,52
Ru/C	<i>n</i> -Decan	100	165	50	0-180	0,0025	34	0,91	0,09	0,50
Ru/Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Decan	100	120	200	0-180	0,01	44	0,65	0,35	0,28
Ru/Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Decan	100	165	200	0-180	0,01	31	0,89	0,11	0,58
Ru/Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Decan	100	165	400	0-180	0,01	45	0,89	0,11	0,56

Reaktionsbedingungen: 0,01 mol/L Linolsäure in Lösungsmittel (70 mL), Katalysator mit 5% Ru, Reaktion unter 100 mL/min N₂ (1 atm), Ru/C: 3 h Reaktionszeit, Ru/Al₂O₃: 6 h Reaktionszeit.

Neben den Reaktionsbedingungen spielen die Katalysatoreigenschaften eine wesentliche Rolle. So wird an dem Ru/C-Katalysator Wasserstoff besser adsorbiert als am Ru/Al₂O₃ oder Ru auf Zeolithen, was zu höheren Umsätzen bei sonst gleichen Bedingungen führt. Ebenso ist der für den Katalysator verwendete Precursor und die Präparation wichtig, da z. B. Rückstände von Chlor zu einer niedrigeren Selektivität zu den Zielprodukten führen.^[4,76]

Insgesamt wurde in Tabelle 2 mit 25% die höchste Ausbeute an Ziel-CLAs (X = 45%, S_Z = 56%) mit Ru/Al₂O₃ erzielt (400 mg Katalysator, Aktivierung bei 100°C, Reaktion bei 165°C mit 0,01 mol/L Linolsäure in *n*-Decan).

2.3.2 Silberkatalysatoren

Von M. Kreich^[2] wurde das Potential von Silberkatalysatoren für die Linolsäureisomerisierung entdeckt. Im Vergleich zu Rutheniumkatalysatoren verfügen Silberkatalysatoren über den bedeutenden Vorteil, dass sie wesentlich weniger Wasserstoff adsorbieren (Abbildung 8). Dies ermöglicht es die Isomerisierung von Linolsäure in direkter Anwesenheit von Wasserstoff durchzuführen, ohne dass die Hydrierung begünstigt wird. Zusätzlich hat dies den Vorteil, dass die Katalysatoren vor Versuchsbeginn nicht zuerst mit Wasserstoff vorbehandelt werden müssen, was eine Zeit- und Arbeitsersparnis darstellt und einen kontinuierlichen Einsatz erlauben würde.

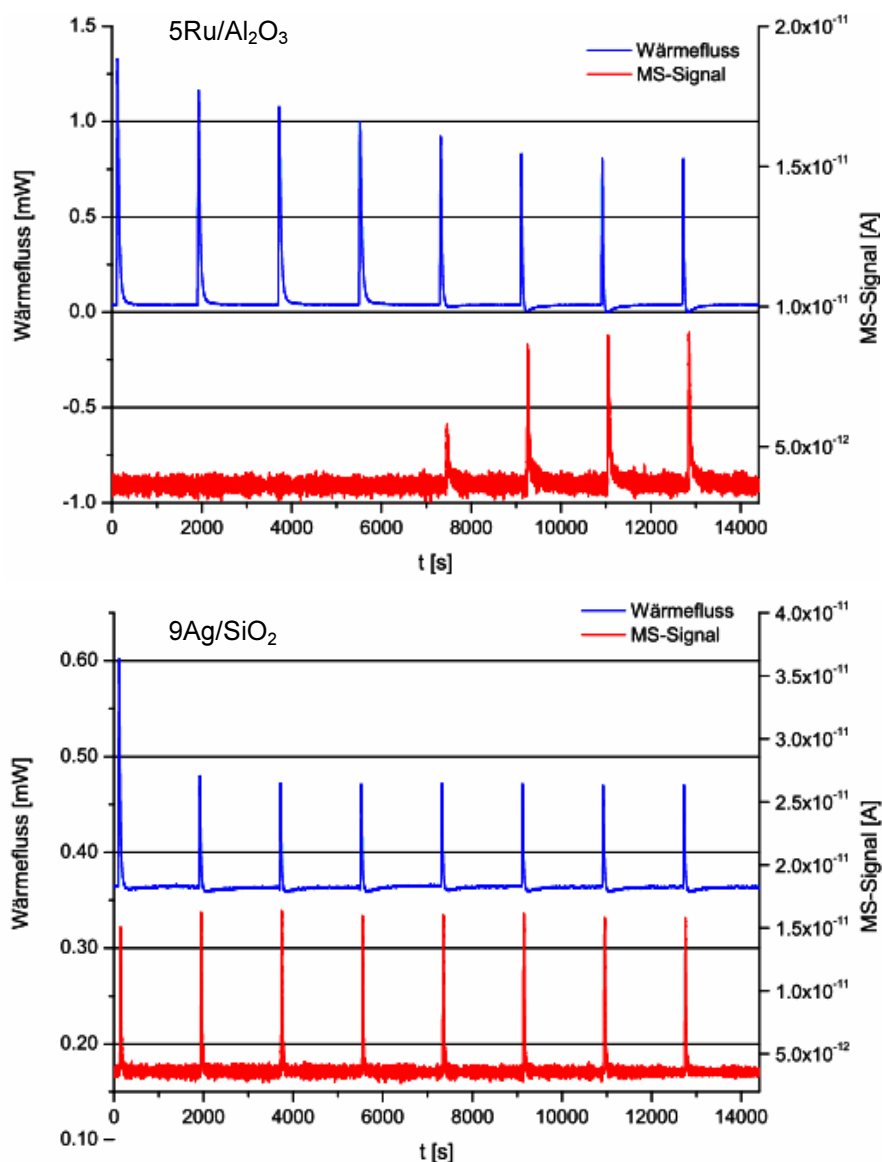


Abbildung 8: Adsorptionskalorimetrie von 5Ru/Al₂O₃ (Fluka) und 9Ag/SiO₂.^[65]

Der Rutheniumkatalysator adsorbiert zu Beginn den gepulsten Wasserstoff vollständig und irreversibel. Erst nach dem sechsten Puls lässt sich eine Sättigung erkennen. Die Ru-H-Bindungsstärke betrug dabei 260 kJ/mol.^[65] Im Vergleich dazu tritt bei dem Silberkatalysator eine reversible Adsorption von Wasserstoff auf. Der Wasserstoff ist daher beim Silberkatalysator nur schwach adsorbiert.

Mit Silberkatalysatoren ist es somit möglich, selbst bei höheren Drücken (10 bar) unter Wasserstoffatmosphäre zu arbeiten, ohne dass eine vollständige Hydrierung zu Stearinsäure auftritt.

Analog zu den Rutheniumkatalysatoren wurden auch bei der Arbeit von M. Kreich^[2,65] die Einflüsse der Katalysatoreigenschaften und Betriebsbedingungen untersucht:

Für Silber zeigte sich, dass zwar trägerloses kolloidales Silber in der Lage ist, Linolsäure zu isomerisieren, allerdings lag der Umsatz bei nur 5%. Von den oxidischen Trägermaterialien (ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ und MgO) führte bei 5% Metallbeladung SiO₂ zu den höchsten Umsätzen (> 80%) und höchsten Selektivitäten zu CLAs (ca. 60%). Bei verschiedenen kommerziellen Siliziumoxiden stellte sich das von Alfa Aesar (Art. 89346) als am geeignetsten heraus ($S_{\text{Isom}} > 80\%$). Für die Präparation über Incipient Wetness, Fällung und Sol-Gel-Technik mit AgNO₃ und Silberlactat ergaben sich nach 4 h fast identische Umsätze (74%–77%). Der beste Selektivitätsverlauf wurde allerdings (Maximum: $S_{\text{Ziel-CLAs}} = 50\%$ –60%) mit einem Katalysator erzielt, der über Incipient Wetness präpariert wurde. Ein Einfluss des Stofftransports durch die Katalysatorkorngröße konnte nicht nachgewiesen werden. Recyclingversuche des 9%igen Ag/SiO₂-Katalysators zeigten eine Abnahme des Umsatzes von 91% auf 68% und anschließend 57% bei einer gleich bleibenden Selektivität zu den CLAs von 68%.

Eine Variation der Reaktionstemperatur von 60°C bis 165°C ergab, dass mit steigender Temperatur sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zur Isomerisierung zunimmt. Von den getesteten Lösungsmitteln (Octanol, *n*-Nonan, *n*-Decan und *n*-Dodecan) eignete sich *n*-Decan in Bezug auf Selektivität und Umsatz am besten und ermöglicht zudem Reaktionstemperaturen von bis zu 170°C ohne Sieden. Da Silber weniger Wasserstoff adsorbiert und die Reaktion zudem unter Wasserstoff durchgeführt wird, wirkt sich im Gegensatz zu Rutheniumkatalysatoren eine Aktivierung mit Wasserstoff kaum aus und kann bei der Reaktionsführung daher entfallen.

Insgesamt konnten mit 9Ag/SiO₂ hohe Umsätze von ca. 90% erzielt werden mit Selektivitäten zu den Isomerisierungsprodukten von ca. 68% (800 mg Katalysator, Reaktion bei 165°C mit 0,01 mol/L Linolsäure in *n*-Decan).

2.3.3 Sonstige Katalysatoren

Bei den übrigen bekannten heterogenen Katalysatoren für die Linolsäure-Isomerisierung handelt es sich ausschließlich um Hydrierkatalysatoren, so dass mit ihnen die Isomerisierungsreaktion nur unter Ausschluss von Wasserstoff durchgeführt werden kann.

So wurden von Murzin et al.^[77,78] Nickelkatalysatoren mit 5% bis 15% Nickel auf dem Zeolith MCM-41 in ähnlicher Weise wie die Rutheniumkatalysatoren eingesetzt (1 h Aktivierung bei 180°C, Reaktion mit 0,01 mol/L Linolsäure in *n*-Decan, $T = 80^{\circ}\text{C}$ – 120°C , $m_{\text{Kat}} = 200\text{--}400\text{ mg}$), wobei Umsätze von 11% bis 73% und Selektivitäten zu Isomerisierungsprodukten von 64% bis 73% auftraten. Höhere Temperaturen führten dabei zu höherem Umsatz, höhere Katalysatormengen zu einer Erhöhung der Selektivität zu Hydrierprodukten.^[77] Eine Variation des Trägermaterials (MCM-22, H-Y, H- β und Al_2O_3) lieferte im Vergleich zu MCM-41 gleiche oder geringere Selektivität bei geringeren Umsätzen. Betrachtet man die Isomerenverteilung bei gleichem Metallanteil (5%) im Vergleich zu Rutheniumkatalysatoren (Ru/C: *cis*-9,*trans*-11-CLA = 24% und *trans*-10,*cis*-12-CLA = 16% bzw. Ru/ Al_2O_3 : *cis*-9,*trans*-11-CLA = 26% und *trans*-10,*cis*-12-CLA = 18%), so ist bei Nickelkatalysatoren der Anteil an Ziel-CLAs wesentlich geringer (Ni/MCM-41: *cis*-9,*trans*-11-CLA = 11% und *trans*-10,*cis*-12-CLA = 3% bzw. Ni/H-Y: *cis*-9,*trans*-11-CLA = 9% und *trans*-10,*cis*-12-CLA = 5%).^[78] Arbeiten von Jung et al.^[62,63] zeigen, dass auch eine direkte Isomerisierung von Ölen mit Nickelkatalysatoren unter Wasserstoff (0,049 MPa) möglich ist. Dabei wurden mit zunehmender Temperatur sowie abnehmender Rührgeschwindigkeit höhere CLA-Konzentrationen detektiert. So wurden mit 700 mg Ni-Katalysator (Sp-7, Engelhard) und 700 mL Sojaöl bei 210°C und 300 rpm maximal Konzentrationen von ca. 180 mg CLA pro Gramm Öl erreicht. Da hierbei über die Analytik das Spektrum der CLA-Isomere ($\Delta 7,9$ - bis $\Delta 12,14$ -Isomere) nicht vollständig aufgetrennt werden konnte, kann aufgrund von Peaküberlagerungen keine Angabe über die Anteile an den beiden gewünschten CLAs getroffen werden.^[63] Die Selektivität von Ni-Katalysatoren (in diesem Fall: N-545, Engelhard) kann durch Promotierung mit Schwefel noch gesteigert werden (200 mg CLA / g Öl), wobei bei einem Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,06 die besten Ergebnisse erzielt wurden.^[63]

Weitere Metalle wie Iridium, Osmium, Platin und Palladium auf Aktivkohle bzw. Al_2O_3 weisen bei gleichem Metallgehalt (5%) im Vergleich zu den Ru-Katalysatoren bei der Umsetzung von verdünnter Linolsäure (0,01 mol/L) wesentlich geringere Umsätze und Selektivitäten zu den CLAs auf und neigen zu einer stärkeren Bildung von

Hydrierprodukten.^[64] Dabei kann mit Palladium sogar ohne vorherige Aktivierung mit Wasserstoff Linolsäure unter Inertgas isomerisiert werden, wobei das Lösungsmittel als Wasserstoffüberträger auftritt ($X = 23\%$).^[4] Diesen Effekt machten sich auch Pakdeechanuan et al.^[79] bei der Isomerisierung von Sojaöl an einen Rhodiumkatalysator zu nutze. Als Wasserstoffquelle diente dabei das Lösungsmittel Ethylenglycol. Der Einsatz von Wasserstoff führte hingegen zu einer Bevorzugung der Hydrierung. Unter optimierten Bedingungen ($t = 49$ min, $T = 200^\circ\text{C}$) wurde ein Anteil von 202 mg CLA pro Gramm Öl erhalten mit 28,8% $\Delta 9,11$ - und 34,8% $\Delta 10,12$ -CLA.

2.4 Wasserstoffaktivierung an Silberkatalysatoren

Um zu verstehen, wie Silber als Aktivmetall in der Lage ist selektive Hydrierungen zu katalysieren, muss die Wechselwirkung von Silber mit Wasserstoff betrachtet werden.

An reinem Silber zeigen Adsorptionsmessungen keine signifikante Adsorption von atomarem Wasserstoff.^[80-83] Wie sich aus ab-initio quantendynamischen Berechnungen^[84,85] zeigt, handelt es sich bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff an Silberoberflächen um einen endothermen Prozess. Die Desorption hingegen ist ein aktivierter und exothermer Prozess.^[86] Bei tiefen Temperaturen (10-20 K) kann auch die Adsorption von molekularem Wasserstoff an Silber beobachtet werden.^[87,88] In Silber ist Wasserstoff jedoch nur geringfügig löslich ($\text{H:Ag} \sim 10^{-14}$ bei RT).^[89]

Die Aktivität des Silbers wird allerdings durch den Kontakt mit anderen an der Reaktion beteiligten Komponenten wie dem Träger, dem Lösungsmittel oder den Edukten und Produkten beeinflusst. So spielt bei Silberkatalysatoren die Affinität zu Sauerstoff^[80-83] eine wesentliche Rolle, was sich z. B. auf die Reaktivität des Katalysators bei einer Sauerstoffvorbehandlung auswirkt.^[109] So zeigen theoretische Berechnungen eine Verbesserung der Wasserstoffadsorption durch benachbarten Sauerstoff.^[90] Auch ist der Sauerstoff des Trägers in der Lage über die Hydroxygruppen des Trägers Wasserstoff auszutauschen. So kann schon an reinen Trägern (z.B. SiO_2 ^[91,92], Silicium-Aluminium-Träger^[93], Al_2O_3 ^[92], ZrO_2 ^[92]) ein H-D-Austausch beobachtet werden, welcher sich durch eine thermische Vorbehandlung erhöhen lässt.^[91] Durch die Zugabe eines Metalls (Rh) kann zudem der H-D-Austausch erhöht werden, wobei von der Übertragung des Wasserstoffs vom Metall auf den Träger als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgegangen wird.^[92]

Kombiniert man Silber mit einem passenden Träger, so ist es möglich selektive Hydrierkatalysatoren zu präparieren. Hochdisperses Silber auf SiO_2 ist damit in der Lage

Ethen zu hydrieren, was mit Bulksilber unter identischen Bedingungen unmöglich ist.^[94,95] Auch in der Arbeitsgruppe um Claus hat sich der Einsatz von Ag auf SiO₂ für die selektive Hydrierung, z. B. von α,β -ungesättigten Aldehyden, bewährt.^[96-100]

2.5 Wasserstoffaktivierung an Goldkatalysatoren

Analog zu Silber lässt sich Gold für die selektive Hydrierung verwenden. So können mit Goldkatalysatoren selektive Hydrierungen durchgeführt werden, wie Beispiele an verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden^[101-103] z.B. Crotonaldehyd^[104-106], Acrolein^[107] und Citral^[108] zeigen. Auch mit Silber lassen sich Aldehyde wie Acrolein^[109,110], Crotonaldehyd^[111], Citral^[112] und Zimtaldehyd^[113] selektiv hydrieren. Bei beiden Metallen lässt sich zudem bei der Crotonaldehyd-Hydrierung die Selektivität zum ungesättigten Alkohol durch Promotierung mit Schwefel verbessern.^[114] Es ist daher denkbar, neben Silber auch Gold als selektiven Hydrier-/Isomerisierungskatalysator für die CLA-Herstellung einzusetzen.

Nach Berechnungen von Dus et al.^[115] kann molekularer Wasserstoff an reinen Goldoberflächen bei Temperaturen unterhalb von 3000 K aufgrund hoher Adsorptions-Aktivierungsenergie ($36 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$) nicht adsorbiert werden. Bei 78 K kann Wasserstoff an Oberflächen von reinen Goldfilmen adsorbiert werden, wenn es sich um einen ungesinterten Film handelt oder der Film mit wenig Gold vorbelegt wurde, so dass Goldatome mit einer niedrigen Koordinationszahl an der Oberfläche vorliegen.^[116] Atomarer Wasserstoff kann in einem exothermen Prozess ($(9 \pm 1) \text{ kJ/mol H}_2$) von reinem Gold aufgenommen werden.^[117] Dass Wasserstoffadsorption nur an niedrig koordinierten Goldatomen auftritt, zeigt sich deutlich bei Gold/Träger-Katalysatoren. So ist der H-D-Austausch an Goldkatalysatoren umso höher, je kleiner die Partikel sind. Dies lässt darauf schließen, dass Wasserstoff Atome an den Ecken und Kanten adsorbiert werden, da deren Anzahl in Relation zum Volumen mit sinkender Partikelgröße zunimmt.^[118] Dies wurde auch durch Berechnungen von Corma et al.^[119] bestätigt. Die Kanten stellen somit auch ein potentiell aktives Zentrum des Katalysators dar, was am Beispiel der selektiven Acroleinhydrierung durch Promotieren des Katalysators mit Indium bewiesen wurde. Das Indium führt zu einer Bedeckung der Oberfläche der Goldpartikel, ohne dass die Kanten bedeckt werden. Dies führt zu einer Bevorzugung der C=O Bindung gegenüber der C=C Bindung.^[120]

Neben dem Verhältnis von Atomen an den Kanten zu Oberflächenatomen wird zudem vermutet, dass durch die Partikelgröße die elektronischen Eigenschaften des Goldes

beeinflusst werden können.^[121-123] Außerdem gibt es Theorien, dass geladenes Gold (Au^{3+}) auf einem Träger als katalytisch aktive Komponente auftreten kann, also als heterogener Katalysator. Nach der Auffassung von Corma und Zhang sind dabei mononukleare und isolierte Gold-III-Spezies aktiv.^[124-126] Nach Gates et al.^[127] kann aufgrund der Komplexität eines Metall/Träger-Katalysators nicht eindeutig davon ausgegangen werden, dass für die Selektivität der Katalysatoren ausschließlich kationisches Gold verantwortlich ist.

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation soll aufbauend auf ersten Arbeiten mit Silberkatalysatoren^[2,65] die selektive Isomerisierung von Linolsäure zu *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA über heterogene Katalysatorsysteme untersucht werden. Hierzu stehen für kontinuierliche Versuche ein Trickle-Bed-Reaktor und für diskontinuierliche Versuche ein Batch-Reaktor zur Verfügung. Für die Auswertung der Versuche muss zu Beginn ein analytisches Verfahren zum qualitativen und quantitativen Trennen der verschiedenen CLAs sowie hydrierten Fettsäuren aufgestellt und auf die verschiedenen Fettsäuren kalibriert werden. Dafür wurde die Gaschromatographie gewählt sowie die Silylierung der Proben als Derivatisierungsmethode.

Die Untersuchungen an verschiedenen Silberkatalysatoren sollen zu Beginn unter einheitlichen Bedingungen d.h. mit verdünnter Linolsäure (0,01 mol/L in *n*-Decan) und bei 165°C über 4 h durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen soll versucht werden, die guten Ergebnisse von Silberkatalysatoren mit SiO₂ als Träger weiter zu optimieren. Für diese Versuche müssen verschiedene Katalysatoren präpariert werden. Dabei soll als erster Parameter der Precursor variiert werden. So soll der Precursor AgO₂C(CH₂OCH₂)₃H genutzt werden, um Katalysatoren mit einem höheren Aktivmetallgehalt zu präparieren, weil dieser über eine bessere Löslichkeit als Silberlactat in Wasser verfügt. Außerdem sollen die Einflüsse der Vorbehandlung bei der Katalysatorpräparation auf die Linolsäure-Isomerisierung untersucht werden.

Neben den Einflüssen durch den Katalysator sollen auch die Auswirkungen der Reaktionsführung wie Linolsäurekonzentration oder der Reaktionstemperatur untersucht werden.

Parallel zu den Versuchen im Batch-Reaktor soll ebenfalls die Eignung eines Silberkatalysators für den kontinuierlichen Betrieb getestet werden. Dafür soll zuerst geprüft werden, inwiefern sich die Ergebnisse aus dem Batch-Reaktor auf den Trickle-Bed-Reaktor übertragen lassen. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die einzelnen Betriebsparameter auf die Isomerisierung der Linolsäure auswirken. Die zu testenden Parameter sind: Gaszusammensetzung des Feed, Betriebstemperatur, Druck, Fließgeschwindigkeit und Konzentration der Linolsäurelösung.

Zusätzlich zu Silber sollen noch weitere Metalle auf ihr Potential zur Isomerisierung von Linolsäure überprüft werden. Dabei sollen Rutheniumkatalysatoren, welche sich bereits bei

Murzin et al.^[3,57-60] als geeignet erwiesen haben, geprüft werden. Da diese jedoch sehr hydrieraktiv sind und somit für die Isomerisierung nur unter Inertgas eingesetzt werden können, soll zudem geprüft werden, ob sich durch eine Drosselung ihrer Aktivität die Selektivität zu CLAs steigern lässt. Dies könnte über Modifizierung mit einem Zweitmetall oder den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten erreicht werden. Auch hier soll geprüft werden, ob ein Einsatz im Trickle-Bed-Reaktor mit einem Ru-Katalysator möglich ist.

Aufgrund seiner Eigenschaften als selektiver Hydrierkatalysator wäre zudem Gold ein mögliches Aktivmetall für die selektive Linolsäure-Isomerisierung, wobei hier ebenfalls ein direkter Einsatz unter Wasserstoff denkbar wäre. Aus diesem Grund sollen Goldkatalysatoren mit verschiedenen Eigenschaften wie Beladung, Träger und Präparationsmethode geprüft werden. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen sollen dann weitere Goldkatalysatoren entwickelt werden.

Des Weiteren könnten auch Lindlarkatalysatoren bzw. Kupferkatalysatoren, wie sie zur technischen Härtung von Fettsäuren eingesetzt werden, für die Isomerisierung von Linolsäure geeignet sein.

Neben den Versuchen mit verdünnter Linolsäure soll der direkte Einsatz von Linolsäure in Form von Triglyceriden geprüft werden. Dafür eignen sich Pflanzenöle mit hohem Linolsäuregehalt wie z.B. Sonnenblumenöl oder Sojaöl.

4 Experimenteller Teil

Die Durchführung der Experimente und der GC-Analytik erfolgte mit den Gasen Wasserstoff, Stickstoff, Argon und Helium der Westfalen AG (Münster) mit einer Reinheit von 5.0 (99,999%). Als Lösungsmittel wurde *n*-Decan der Sigma-Aldrich GmbH (Reinheit: $\geq 95\%$) und der Merck KGaA (Reinheit: $\geq 94\%$) verwendet. Dabei musste das *n*-Decan von Merck zur Aufreinigung unter Vakuum destilliert werden (10 mbar, 50°C). Als Edukt wurde Linolsäure (Reinheit: $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich GmbH) verwendet. Die Referenzsubstanzen der Fettsäuren für die Gaschromatographie stammten von Matreya LLC (USA): Linolsäure (Reinheit: 100%), Ölsäure (Reinheit: 100%), Stearinsäure (Reinheit: 100%), *trans*-Vaccensäure (Reinheit: 100%), *cis*-Vaccensäure (Reinheit: 100%), *cis*-9,*trans*-11-CLA (Reinheit: $>98\%$), *trans*-9,*trans*-11-CLA (Reinheit: 100%), *trans*-9,*trans*-11-CLA (Reinheit: 100%) und *cis*-9,*cis*-11-CLA (Reinheit: 100%). Zum Fixieren der Katalysatorschüttung im Trickle-Bed-Reaktor wurde als Inertmaterial Glaswolle der Rath GmbH (Keramikfaserwolle Alsitra Wolle 1260 mit 48% Aluminiumoxid und 52% Siliziumdioxid) eingesetzt.^[128]

4.1 Katalysatorpräparation

Im Folgenden werden die Präparationsvorschriften für die Katalysatoren wiedergegeben. Entsprechend ihrer Herstellung werden die Katalysatoren zudem benannt, indem zuerst das Aktivmetall und sein theoretischer Anteil in Massenprozent angegeben werden. Durch einen Schrägstrich getrennt folgt dann die Angabe des Trägermaterials. Zur Verdeutlichung von Präparationsunterschieden, z.B. Partikelgröße oder Vorbehandlung, werden diese, wenn sie von den nachfolgenden beschriebenen Normen abweichen, gesondert deklariert. Eine Übersicht über alle präparierten und eingesetzten Katalysatoren befindet sich im Anhang.

4.1.1 Präparation der Silberkatalysatoren

Um einen Silberkatalysator mit Silberlactat nach der Incipient Wetness Methode herzustellen, wurde nach der Vorschrift von M. Kreich^[65] vorgegangen. Als Trägermaterial wurde SiO₂ „large pore“ (Alfa Aesar, Art. 89346) verwendet, welches durch Mörsern und Sieben in definierte Kornfraktionen aufgeteilt wurde. Für die Präparation wurde es in einer Korngröße von 200-500 μm eingesetzt. Um den Katalysatorprecursor in der dem Porenvolumen entsprechenden Menge an Lösungsmittel einzusetzen, wurde dieses zuerst mittels Titration

ermittelt. Hierzu wurde zu dem im Ofen getrockneten Träger (3 h, 110°C i. Vak.) schrittweise Wasser zugegeben, bis dieser kein Wasser mehr aufnehmen konnte und von diesem leicht benetzt war. Es ergab sich ein Porenvolumen von 2,1-2,2 mL/g_{Kat.}

Als Precursor wurde Silberlactat (97%, Sigma-Aldrich) eingesetzt, welches in der dem Porenvolumen des Trägers entsprechenden Menge Wasser gelöst wurde. Da sich das Silberlactat nicht vollständig löst, wurde die Löslichkeit durch schrittweises Zugabe von 10 x 5 Tropfen Milchsäure erhöht sowie das Silberlactat mittels Ultraschallbad gelöst. Der verbleibende feste Rückstand wurde abfiltriert und die erhaltene klare Lösung unter Rühren gleichmäßig über den Träger gegeben.

Die Trocknung erfolgte zunächst 2 h bei RT im Abzug, dann 26 h im Exsikkator und anschließend 2,5 h bei 80°C im Vakuum. Dieses Pulver wurde im Formierofen in einem Wasserstoffstrom von 10 L/h reduziert, wobei es innerhalb einer Stunde auf 325°C aufgeheizt und die Temperatur zwei Stunden gehalten wurde. Nach zweistündigem Abkühlen auf RT, ebenfalls im Wasserstoffstrom, lag der Katalysator als schwarz-braunes Pulver vor.

Für die Herstellung von 5 g Katalysator mit einem Silbergehalt von 9 Ma.% werden 5 g SiO₂ und 0,92 g Ag-Lactat in 11 mL Wasser eingesetzt.

Für die Versuche im Trickle-Bed-Reaktor wurde der Katalysator analog zu dem in der Glasapparatur verwendeten Silberkatalysator präpariert. Es wurde jedoch eine größere Katalysatorpartikelgröße (0,8 – 1,25 mm) verwendet, um einen zu hohen Druckanstieg durch die Katalysatorschüttung zu verhindern und ein gutes Fließverhalten der Lösung und des Gases zu gewährleisten. Um das Schüttbettvolumen des Trickle-Bed-Reaktors (40 cm³) vollständig zu füllen, mussten ca. 16,5 g Siliciumdioxid als Träger (Alfa Aesar, Art. 89346) eingesetzt werden. Die Präparation des Katalysators geschah gemäß der zuvor beschriebenen Methode, wobei aufgrund der größeren Katalysatormenge die Formierung nicht im Formierofen durchgeführt wurde. Stattdessen wurde die getrocknete Katalysatorvorstufe direkt in den Trickle-Bed-Reaktor eingefüllt und in diesem bei identischer Heizrampe in einem Wasserstoffstrom von 30 L/h (GHSV = 750 h⁻¹) reduziert.

4.1.2 Präparation der Goldkatalysatoren

Für die Präparation von Goldkatalysatoren wurden drei Methoden verwendet: die Gold-Sol-Methode und die Deposition-Precipitation, bei der die Auffällung zum einen durch Harnstoff und zum anderen durch Ammoniak erfolgte.

Deposition-Precipitation mit Ammoniak:

Basierend auf G. Mul et al.^[129] wurde die Auffällung von Gold auf TS-1-Träger (Titansilikalit) wie folgt vorgenommen:

Für die Herstellung von 1 g Katalysator mit einem Goldgehalt von 2% wurde 1 g TS-1 (KataLeuna GmbH / CRI) in 50 mL dest. Wasser suspendiert und die Suspension für 90 Minuten mittels Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie durch Zugabe von 5 N Ammoniak auf pH 9 eingestellt.

Als Precursor wurden 31,1 mg Goldchlorid (AuCl_3 99,99+%, Sigma-Aldrich) verwendet, welches in 50 mL dest. Wasser gelöst und mit 5 Tropfen 2 N Salzsäure leicht angesäuert wurde. Die Goldchloridlösung wurde über einen Tropftrichter kontinuierlich über zwei Stunden bei RT zu der Trägersuspension zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert der Suspension ständig gemessen und über einen automatischen Titrierapparat (720 KFS Titrino) 5 N NH_3 -Lösung zudosiert, so dass der pH-Wert konstant auf 9 gehalten wurde. Nach der vollständigen Zugabe der Goldchloridlösung wurde die Suspension für weitere 30 min bei RT gerührt. Danach wurde der Katalysator abfiltriert, mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen (ca. 100 bis 150 mL) und über Nacht im Abzug getrocknet.

Der Katalysator wurde entweder direkt eingesetzt oder einer Vorbehandlung - Reduktion, Calcination oder beidem - unterzogen. Für die Vorbehandlung wurde der Katalysator im Gasstrom (100 mL/min, GHSV $\approx 3000 \text{ h}^{-1}$) innerhalb von 2 h auf 300°C aufgeheizt und diese Temperatur für 3 h gehalten.

Deposition-Precipitation mit Harnstoff (DPU):

Bei der Deposition-Precipitation-Methode^[130] wird das Gold aus der Lösung mittels Harnstoff auf den Katalysator wie folgt aufgefällt: Für die Herstellung von 1 g Katalysator mit einem Goldgehalt von 1 Ma.% wurde 17,3 mg HAuCl_4 (99,99%, Alfa Aesar) in 1,2 mL Wasser gelöst und zu einer 0,84 M wässrigen Harnstofflösung (5,05 g Harnstoff in 100 mL Wasser) gegeben. Diese Lösung wurde auf 80°C erhitzt, wobei sich die Färbung der Lösung von gelb nach orange änderte. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 423 mg Magnesiumcitrat zugegeben und mit 2 M Schwefelsäure der pH-Wert der Lösung auf 2 eingestellt (ca. 2 mL). Der Träger wurde der Lösung zugegeben und die Suspension vier Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert, chloridfrei gewaschen, bei RT 65 h im Abzug getrocknet und danach bei 300°C über 3 h im Wasserstoffstrom (5 L/h, GHSV $\approx 2500 \text{ h}^{-1}$) reduziert.

Gold-Sol-Methode (GS):

Bei dieser Methode wird zuerst ein Gold-Sol hergestellt, aus dem sich das Gold auf den Katalysator abscheiden kann. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Zur Herstellung von 1 g Katalysator mit 1 Ma.% Gold wurden 47 mL Wasser mit 1,5 mL 0,2 M Natronlauge vorgelegt. Hierzu wurde unter Rühren 1 mL Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid-Lösung (THPC) zugegeben, welche durch Verdünnen von 1,2 mL 78%igem THPC mit 100 mL Wasser hergestellt wurde.

Als Precursor wurden 17,3 mg HAuCl_4 (99,99%, Alfa Aesar) in 1,2 mL Wasser gelöst. Nach einer Rührzeit von 2,5 min bei RT wurden die beiden Lösungen vereinigt und das so erhaltene Gold-Sol eine Stunde bei RT gerührt. Währenddessen wurde 1 g des Trägers in 100 mL Wasser gegeben und über 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1,3 mL 2 M Schwefelsäure (Merck) zugegeben.

Der Trägersuspension wurde das Gold-Sol zugegeben und weitere 10 min bei RT gerührt. Der Katalysator wurde von der Lösung durch Filtration abgetrennt und chloridfrei gewaschen. Der so erhaltene Katalysator wurde 16 h bei RT an der Luft getrocknet und anschließend im Wasserstoffstrom (5 L/h, , GHSV $\approx 2500 \text{ h}^{-1}$) reduziert, wobei er innerhalb einer Stunde auf 300°C aufgeheizt und die Temperatur drei Stunden gehalten wurde.

4.1.3 Präparation der Rutheniumkatalysatoren

Gemäß der Literaturvorschrift von B. Coq et al.^[131] wurde mit dem Precursor Rutheniumacetylacetonat (97%, Fluka) ein Katalysator mit 2,5 Ma.% Beladung präpariert. Hierzu wurden 1,05 g $\text{Ru}(\text{acac})_3$ in 12,4 mL Toluol (99,7%, Fluka) gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension aus 15 mL Toluol und 10 g Al_2O_3 Microporls (Sasol Alumina Spheres 1,0/160, Sample Code: 610110) mit einem Durchmesser von 0,8 mm gegeben und ca. 3 Tage im Abzug getrocknet, so dass das Toluol vollständig verdampfte. Der erhaltene Katalysator wurde im N_2 -Inertgasstrom von 105 mL/min (GHSV $\approx 1000 \text{ h}^{-1}$) innerhalb von 4 h auf 250°C erhitzt, diese Temperatur für 2 h gehalten und anschließend auf RT abgekühlt. Die Reduktion erfolgte im H_2 -Strom (220 mL/min, GHSV $\approx 2000 \text{ h}^{-1}$). Dabei wurde der Katalysator mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 350°C erhitzt, diese Temperatur für 3 h konstant gehalten und anschließend wieder im Inertgasstrom abgekühlt.

Um die hohe Hydrieraktivität der Rutheniumkatalysatoren abzusenken, wurde anschließend ein Rutheniumkatalysator auf zwei Arten modifiziert. Zum einen geschah dies durch die

Promotierung mit Zinn und zum anderen über das Benetzen des Katalysators mit ionischer Flüssigkeit, wodurch sich ein so genannter SCILL-Katalysator (SCILL = Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer) ergab. Für diese beiden Modifizierungen wurde ein handelsüblicher Katalysator von Fluka (Nr.: 84031) mit 5% Ruthenium auf Aktivkohle eingesetzt.

4.1.3.1 Promotierung der Rutheniumkatalysatoren mit Zinn

Um einen Rutheniumkatalysator mit Zinn zu promotieren, wurde nach der Incipient Wetness-Methode vorgegangen.^[132,133] Zuerst wurde der entsprechende Katalysator für 3 h bei 80°C i. Vak. getrocknet. Ein Teil des getrockneten Katalysators wurde genutzt, um das Porenvolumen des Katalysators zu bestimmen. Der Precursor Tributylzinnacetat (Sigma-Aldrich) wurde in dem Volumen Ethanol gelöst, das dem Porenvolumen des getrockneten Katalysators entsprach. Diese Lösung wurde gleichmäßig über den Katalysator gegeben. Der Katalysator wurde 16 h bei 120°C unter Vakuum getrocknet und anschließend im H₂-Strom (220 mL/min) bei 350°C über 3 h reduziert.

Je nach eingesetzter Precursormenge konnte über diese Methode der Zinngehalt des Katalysators variiert werden.

4.1.3.2 SCILL-Katalysatoren basierend auf Rutheniumkatalysatoren

Um einen SCILL-Katalysator (Solid Catalyst with an Ionic Liquid Layer) zu erhalten, muss auf einem metallgetragenen Katalysator eine dünne Schicht einer ionischen Flüssigkeit aufgebracht werden. Als ionische Flüssigkeiten für die Präparation wurden zum einen [BMIM][NTf₂] (1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid) und zum anderen die saure ionische Flüssigkeit [BMPL][TFO] (1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-Trifluormethansulfonat) verwendet.

Vor dem Einsatz der ionischen Flüssigkeiten (Merck) zur Modifizierung der Katalysatoren wurde überprüft, ob diese in *n*-Decan unlöslich sind, um ein späteres Herauslösen oder Auswaschen der ionischen Flüssigkeit aus dem SCILL-Katalysator zu vermeiden.

Die Präparation der SCILL-Katalysatoren erfolgte über die Incipient Wetness-Methode.^[133] Der Katalysator wurde für 3 h bei 80°C i. Vak. getrocknet und das Porenvolumen über Titration bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Der benötigten Menge Aceton wurde die ionische Flüssigkeit zugegeben und gleichmäßig über den Katalysator verteilt. Nach 18 h Trocknung im Abzug erhielt man den fertigen SCILL-Katalysator.

4.2 Versuchsdurchführung im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor

4.2.1 Versuchsaufbau des Batch-Reaktors

Um die Aktivität der Katalysatoren im Bezug auf die Linolsäure-Isomerisierung zu prüfen, stand für diskontinuierliche Versuche ein Glasreaktor (250 mL Vierhalskoben) zu Verfügung. In diesem lies sich die Reaktionsmischung mittels eines Heizrührers (Ikamag, IKA RCT basic) rühren und über ein Ölbad mit Silikonöl beheizen. Ein Steuerthermometer sorgte für eine konstante und geregelte Temperatur. An den vier Hälsen des Reaktors befand sich ein 100 mL Tropftrichter, ein Digitalthermometer, ein Rückflusskühler und ein Gaszuleitungsrohr. Für die Gaszufuhr konnte über einen 3-Wege-Hahn zwischen Wasserstoff 5.0 oder Stickstoff 5.0 gewählt werden, die ließen sich Volumenströme mittels Mass-Flow-Controller (MFC) einstellen.

Vor Beginn der Reaktion wurde der jeweilige Katalysator (800 mg) in den Reaktor eingefüllt und die Linolsäurelösung (70 mL, 0,01 M in *n*-Decan) in den Tropftrichter gegeben. Der Tropftrichter war an die Gasversorgung angeschlossen, so dass die Lösung vor Beginn der Messung mit Inertgas gespült werden konnte. Durch das Gaseinleitungsrohr innerhalb des Reaktionskolbens konnte dieser vor der Reaktion mit Inertgas gespült werden bzw. der Katalysator mit Wasserstoff vorbehandelt werden. Zum Start der Reaktion wurde der Hahn des Tropftrichters geöffnet und somit die Reaktionslösung zum Katalysator gegeben. Zudem wurde entsprechend Gas in die Reaktionslösung eingeleitet.

Über das Digitalthermometer (Votcraft K 101/K 102) lies sich die Innentemperatur im Kolben während der Reaktion messen. Der Rückflusskühler verhinderte ein Verdampfen der Reaktionslösung und hielt ihre Menge somit konstant. An seinem Ende befand sich eine Waschflasche, welche das Ausströmen von Gas ermöglichte und das Eindringen von Luft verhinderte.

An dem Gaseinleitungsrohr war ein 3-Wege-Hahn angebracht, der es ermöglichte, während der Reaktion mittels einer Spritze Proben zu entnehmen. Am Ende des Gaseinleitungsrohrs, welches in die Lösung eintauchte, befand sich eine Metallsinterfritte (5 μm), die verhinderte, dass Katalysatorpartikel in die Probe gelangten. Während der Probennahme lies sich der Reaktor über den Tropftrichter mit Gas spülen.

In Abbildung 9 ist der apparative Aufbau als Fotografie und schematisch dargestellt.

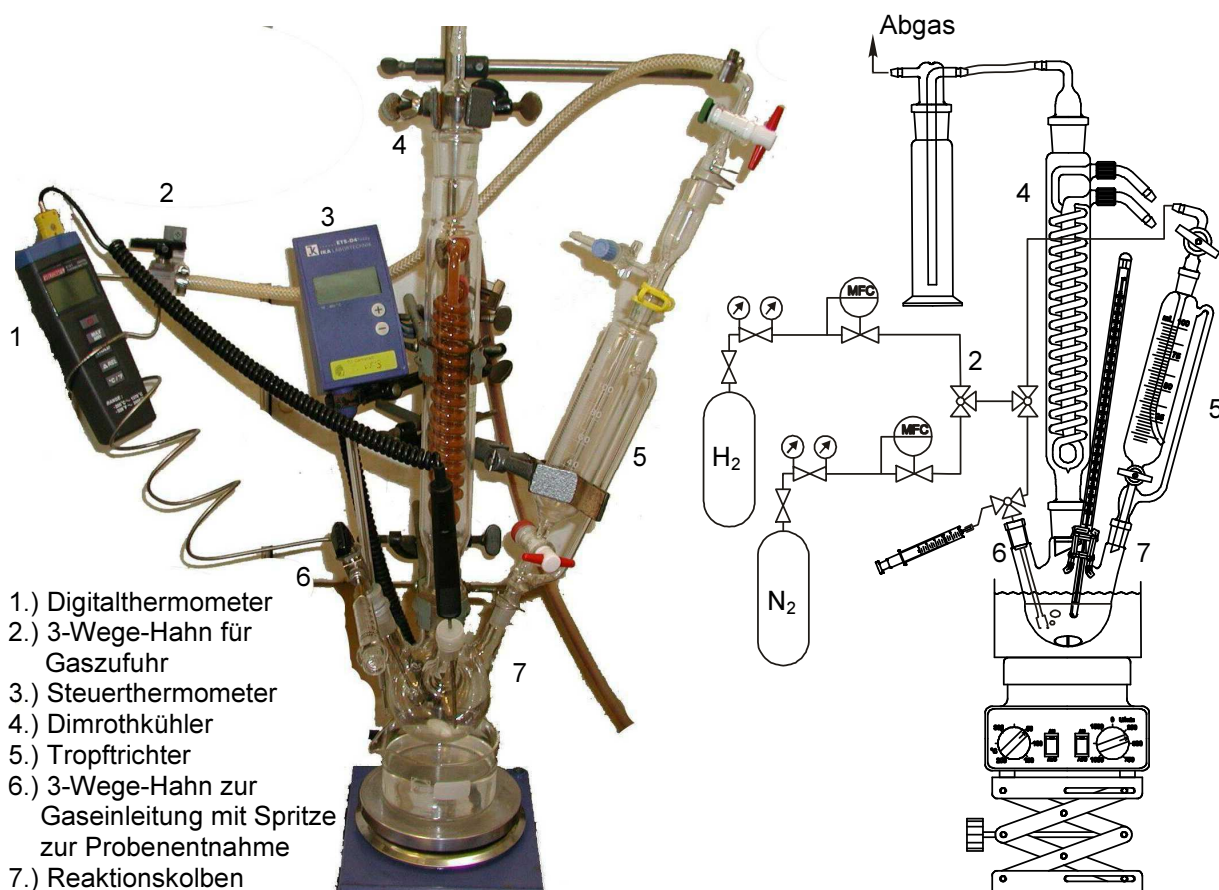


Abbildung 9: Photographische und schematische Darstellung der Reaktionsapparatur für diskontinuierliche Isomerisierungsversuche.

4.2.1.1 Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor unter Wasserstoff

Bei Katalysatoren (Silber- oder Gold-Katalysatoren), die es ermöglichten die Isomerisierung unter Wasserstoff durchzuführen, wurde wie folgt vorgegangen: Zu Beginn eines Versuchs wurden 197 mg Linolsäure in 70 mL *n*-Decan gelöst und 800 mg Katalysator im Reaktionskolben vorgelegt. Die Lösung (0,01 mol/L) wurde im Tropftrichter 15 min mit 100 mL/min Stickstoff gespült, zeitgleich wurde das Ölbad vorgeheizt. Danach wurde die Lösung zu dem Katalysator gegeben und von 100 mL/min Wasserstoff durchströmt. Das Ganze wurde auf 165°C erhitzt. Während der Reaktion wurden über 4 h in bestimmten Abständen Proben (ca. 0,5 mL) entnommen. Die Probenentnahme erfolgte dabei in der ersten Stunde alle 15 min, in der zweiten Stunde alle halbe Stunde und danach stündlich. Diese, sowie eine Referenzprobe der Lösung vor Reaktionsbeginn, wurden wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben silyliert und per Gaschromatographie analysiert.

4.2.1.2 Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor unter Inertgas

Konnte aufgrund der Hydrieraktivität des Katalysators (Ruthenium- oder Kupfer-Katalysator) die Isomerisierung nicht unter Wasserstoff betrieben werden, so wurde der Katalysator zuerst mit Wasserstoff vorbehandelt und die Reaktion unter Inertgas durchgeführt:

Die 0,01 M Linolsäurelösung (70 mL) wurde im Tropftrichter vorgelegt sowie 800 mg des Katalysators im Reaktor. Der Katalysator im Reaktor wurde bei 100°C mit 100 mL/min Wasserstoff für eine Stunde gespült. Anschließend wurden die Lösung und der Reaktor mit 100 mL/min Stickstoff gespült und die Reaktortemperatur auf 165°C erhöht. Nach 15 min wurde die Lösung in den Reaktor gegeben und die Reaktion bei 165°C unter weiterer Stickstoffzufuhr (100 mL/min) durchgeführt. Die Probennahme und Auswertung erfolgte analog zu den Versuchen unter Wasserstoff.

4.2.2 Aufbau der Trickle-Bed-Apparatur

Für die Untersuchung der kontinuierlichen Isomerisierung von Linolsäure wurde ein Trickle-Bed-Reaktor (Vinci Technologies, Frankreich) verwendet, welcher in Abbildung 10 dargestellt ist.

Insgesamt lässt sich der Aufbau der Anlage in drei Teile gliedern: Die Versorgung mit den gasförmigen und flüssigen Edukten, den Reaktor und die anschließenden Kühlung mit der Phasenseparation in Gas- und Flüssigphase. Dazu kommt die Steuerung der Anlage, die mittels eines Rechners den Betrieb der Anlage jederzeit über das Steuerprogramm Catatest 7.0 (Vinci Technologies) überprüfte. Über diesen wurden die Massendurchflussregler (MFC) der Gase, die Reaktortemperatur und der Druck geregelt. Der Verlauf dieser Parameter sowie die Füllstände des Edukt- und Produkttanks konnten zudem zeitlich aufgezeichnet werden.

Versorgung mit Edukten: Die Versorgung des Reaktors im kontinuierlichen Betrieb erfolgte für die Gase Wasserstoff und Argon durch einen MFC und für die Linolsäurelösung über eine HPLC-Pumpe (Sunchrom GmbH, Modell: SunFlow 100). Die Gase wurden aus Gasflaschen entnommen und konnten durch die MFCs (Brooks Instrument, Modell 5850 S) für Wasserstoff über einen Bereich von 1,5-100 nL/h bzw. 0,1-10 nL/h und für Argon von 5-100 nL/h dosiert werden. Dabei konnte über den Druck der Gasflaschen in der gesamten Anlage bis zu einem Maximaldruck von 150 bar gearbeitet werden.



Abbildung 10: Foto des für die kontinuierliche Linolsäure-Isomerisierung eingesetzten Trickle-Bed-Reaktors.

Die Eduktlösung konnte mit einer Förderleistung von 0,6 bis 600 mL/min zugeführt werden. Für die Linolsäurelösung stand ein Versorgungstank mit einem Fassungsvermögen von 10 L zur Verfügung. Dieser wurde über ein Gaseinleitungsrohr mit Argon gespült, so dass sich keine anderen Gase in der Flüssigkeit lösen konnten. Der Tank stand auf einer Waage (Sartorius AG), so dass sich der genaue Füllstand und der Volumenstrom überprüfen ließen. Der Tank für die Produktlösung (10 L) wurde ebenfalls kontinuierlich gewogen. Vor und hinter den MFCs und der HPLC-Pumpe befanden sich Manometer, die den Betriebsdruck anzeigten.

Der Reaktor: Bei dem Reaktor handelte es sich um einen 38 cm langen Rohrreaktor aus rostfreiem Stahl (Typ SS 316) mit einem Innendurchmesser von 1,6 cm, der in Abbildung 11 dargestellt ist. Insgesamt betrug das Reaktorvolumen 67 cm³. Für das Katalysatorschüttbett standen davon 40 cm³ zur Verfügung. Die Katalysatorschüttung wurde mit Glaswolle (Rath GmbH) als Inertmaterial oben und unten fixiert, so dass sie sich in der Mitte des

Reaktors befand. An beiden Reaktorenden befanden sich Metallsinterfritten mit einem Porendurchmesser von ca. 80 μm . Die Glaswolle und die Filterfritten verhinderten das Ausspülen von kleinen Katalysatorpartikeln. Die beiden Fritten waren an den Reaktorausgängen durch jeweils einen Dichtring fixiert. Der Reaktor war in einem beheizbaren Mantel eingeschlossen und konnte separat in zwei Zonen (oben und unten) beheizt werden. Die Temperatur der beiden Heizelemente des Mantels wurde über zwei Thermoelemente registriert. Die Steuerung ermöglichte außerdem das Aufheizen über frei wählbare Temperaturrampen. Der Reaktor konnte unter Normaldruck bis zu einer Temperatur von 550°C betrieben werden, dadurch konnte er auch zur Vor- und Nachbehandlung des Katalysators genutzt werden. Unter Druck war der Betrieb bis zu 150 bar möglich bei einer Maximaltemperatur bis 200°C. In dem Reaktor befand sich ein 0,6 cm breites Rohr, das zwei weitere Thermoelemente zur Messung der Reaktionstemperatur im oberen und unteren Reaktorbereich beinhaltete (Abbildung 11).

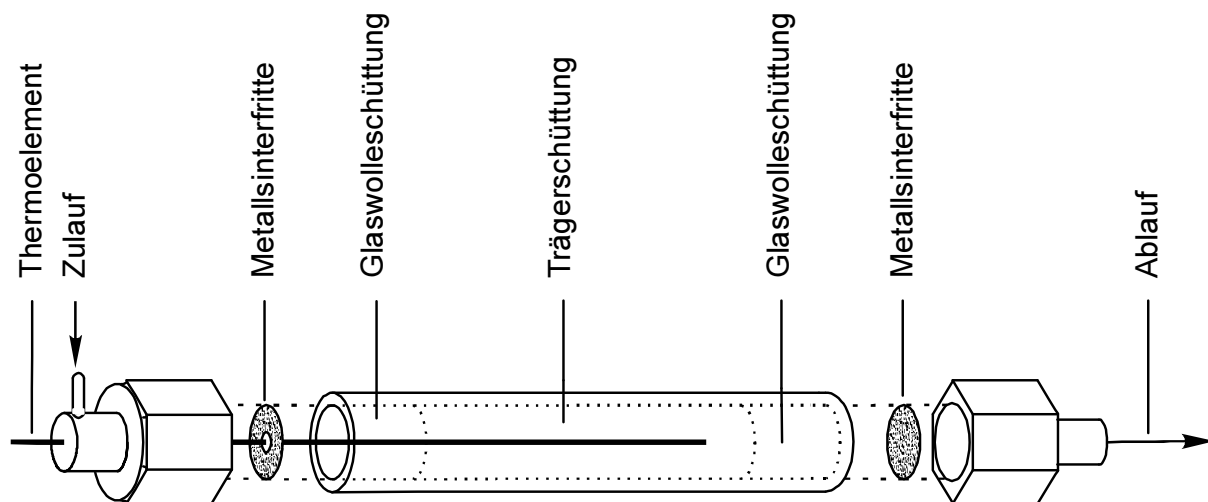


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Aufbaus des Reaktors.

Die Phasentrennung: Nach dem Reaktor wurde das Flüssigkeits-Gas-Gemisch mit einem Wasserkühler abgekühlt und anschließend im Gas-Flüssig-Abscheider getrennt. Dieser bestand aus einem senkrecht stehenden Stahlrohr, in das die Mischung aus Produktlösung und Gas hineinfloß. An den Enden befanden sich jeweils ein vom Rechner gesteuertes Motorregelventil (Fa. Kämmer). Überstieg der Anlagendruck die Vorgabe des Steuerprogramms, so wurde das obere Ventil leicht geöffnet und so lange Gas abgeführt, bis sich der Druck angepasst hatte. Ein Druckminderer verhinderte ein zu schnelles Abfallen des Drucks und damit ein Übersteuern. Zudem wurde der Druck im Separator oberhalb und

unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gemessen. Aus der Druckdifferenz errechnete sich der Füllstand der Flüssigkeit. Bei Übersteigen der vorgegebenen Füllhöhe wurde durch das untere Motorregelventil so lange Produktlösung in den Produkttank abgelassen, bis der eingestellte Füllstand erreicht war.

Das Reaktorfließbild sowie eine Schilderung der Betriebsweise des Reaktors befindet sich im Anhang (Kapitel 8.4).

4.2.3 Durchführung der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor

Bei der Durchführung der Experimente im Trickle-Bed-Reaktor wurde angestrebt, die Versuchsbedingungen aus dem Glasreaktor weitestgehend zu übernehmen. In Tabelle 3 sind für beide Reaktortypen die Betriebsparameter für Silberkatalysatoren gegenübergestellt:

Tabelle 3: Prozessparameter für Isomerisierungsversuche im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor bei Silberkatalysatoren.

	Diskontinuierlich	Kontinuierlich
Temperatur	165°C	165°C
Linolsäurekonzentration	0,01 mol/L	0,01 mol/L
Katalysatormenge	0,8 g	16,5 g (= 40 mL)
Partikelgröße	0,2-0,5 mm	0,8-1,25 mm
Differenz zu Aussendruck	0 bar	> 6 bar
Gasstrom	6 nL/h H ₂	50 nL/h (H ₂ :Ar = 20:30 bzw. 1,5:48,5)
LHSV	---	1,5
Linolsäure : H₂	1:1531	1:1488 bzw. 1:112

Da die Betriebsparameter stark vom verwendeten Reaktortyp abhängen, konnten nur die Temperatur und die Linolsäurekonzentration direkt übernommen werden. So wurde im Trickle-Bed-Reaktor das ca. 20-fache an Katalysatormasse eingesetzt, wobei auch die Partikelgröße des Katalysators wesentlich größer gewählt wurde. Die größeren Partikel führen zu größeren Hohlräumen in der Schüttung. Diese Hohlräume können besser von der Lösung und dem Gas durchströmt werden, als dies bei kleinen Partikeln der Fall ist. Dadurch baut sich nur eine vergleichsweise geringe Druckdifferenz über den Reaktor auf. Durch den Druckabfall über die Schüttung war es nicht möglich bei einem entsprechenden Aussendruck (~1 bar) zu arbeiten, wie es im Glasreaktor als offenes System praktiziert wurde. Für die Versuche wurde entsprechend der Betriebsdruck vor der Schüttung eingestellt, um für die gesamte Anlage einen konstanten Druck zu gewährleisten und um Druckschwankungen in der Apparatur zu verhindern.

Bei der Einstellung der Gasströme im Trickle-Bed-Reaktor wurden Wasserstoff und Argon so gemischt, dass sich immer ein Gesamtstrom von 50 L/h ergab. Zu Beginn wurde der Wasserstoffstrom mit 20 L/h in etwa so gewählt, dass er im Bezug auf die während der Reaktion eingesetzte Linolsäure in einem 1500 fachen molaren Überschuss vorlag. Die Schüttung im Reaktor bestand aus einem Volumen von 40 mL des 9Ag/SiO₂-Katalysators (ca. 16,5 g) mit einer Korngröße von 0,8 bis 1,25 mm. Es wurde mittels des Programms Trickle-Bed Simulator (F. Larachi, Universität Laval, Kanada, Version 2006) sichergestellt, dass unter diesen Betriebsparametern der Reaktor im Zustand des Trickle-Flow-Betriebs^[134,135] bleibt (Anhang Kapitel 8.4.1). Dies bedeutet, dass der Katalysator mit einem dünnen Film der Flüssigphase benetzt ist und die Gasphase als kontinuierliche Strömung in den Leerräumen der Katalysatorschüttung vorliegt. Aus vorherigen Untersuchungen^[136] ist davon auszugehen, dass der Katalysator dabei vollständig mit Flüssigkeit benetzt ist.

4.2.4 Versuchsdurchführung im Trickle-Bed-Reaktor mit Inertgas (Ru-Katalysator)

Zur Überprüfung der Einsatzmöglichkeit von hydrieraktiven Katalysatoren für den kontinuierlichen Betrieb im Trickle-Bed-Reaktor wurde ein Rutheniumkatalysator präpariert. Hierzu wurden Aluspheres als Trägermaterial gewählt. Der Metallanteil wurde aufgrund der für den Trickle-Bed-Reaktor benötigten hohen Katalysatormenge auf 1 Ma.% angesetzt. Dieser wurde gemäß der Literaturvorschrift von B. Coq et al.^[131] mit Ru(acac)₃ präpariert. Der verwendete Träger wurde in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm eingesetzt, was im Trickle-Bed-Reaktor eine lockere Schüttung mit ausreichend Hohlraumvolumen ergibt und einen Druckanstieg über den Reaktor verhindert. Aufgrund der größeren Katalysatormenge erfolgte die Reduktion des Katalysators nicht in der Formierapparatur, sondern wurde unter analogen Bedingungen direkt im Trickle-Bed-Reaktor mit 100 nL/h Wasserstoff durchgeführt. Nach der Reduktion wurde ein Teil des Katalysators aus dem Reaktor entnommen, um diesen zum Vergleich in der Glasapparatur zu untersuchen. Der Reaktor wurde anschließend so befüllt, dass das Volumen der Katalysatorschüttung 40 mL (31,3 g) betrug, was den Versuchen mit den Silberkatalysatoren entspricht.

Zu Beginn des Versuchs wurde der Katalysator auf 100°C aufgeheizt und dabei mit 105 nL/h Wasserstoff eine Stunde lang vorbehandelt. Anschließend wurde die Reaktortemperatur innerhalb von 20 min von 100°C auf 165°C erhöht, wobei der Reaktor mit 20 nL/h Argon gespült wurde. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde über die HPLC-Pumpe 1 mL/min 0,01 molare Linolsäurelösung zudosiert und damit die Isomerisierung gestartet. Um

zu prüfen, ob Rutheniumkatalysatoren unter kontinuierlichen Bedingungen für die Isomerisierung geeignet und über längere Zeit nutzbar sind, wurden diese Bedingungen (165°C, 3 bar und 20 nL/h Ar) für 170 h unverändert beibehalten.

4.2.5 Durchführung einer Dünnschichtdestillation

Um eine Probe der Produktlösung aus Experimenten mit dem Trickle-Bed-Reaktor extern (Cognis GmbH, Illertissen) analysieren zu können, musste diese aufkonzentriert werden. Dabei darf die Lösung jedoch nicht über längere Zeit erwärmt werden, da sonst die Gefahr der Isomerisierung der Produkte besteht. Das für diese Aufgabe am besten geeignete Verfahren stellt daher die Dünnschichtdestillation dar, mit der hochsiedende Lösungsmittel (*n*-Decan Sdp. 173°C -174°C^[137]) in großen Mengen entfernt werden können. Die Produkte erfahren dabei nur eine kurzzeitige Erwärmung.

Die Dünnschichtdestillationskolonne besteht aus einer langen Kolonne mit beheizbaren Wänden. In der Kolonne befindet sich ein Rührer mit Wischblättern, der die Flüssigkeit gleichmäßig als dünnen Film auf der Kolonnenwand aufbringt. Über einen Vorratstank wird kontinuierlich die zu destillierende Lösung am Kopf der Kolonne zugegeben. Der Leichtsieder wird dadurch kontinuierlich verdampft und über den Kopf der Kolonne abgezogen. Der Schwertsieder läuft über die Gravitation zum Fuß der Kolonne, wo er gesammelt wird. Insgesamt ist dadurch eine kurze Verweilzeit innerhalb des beheizten Bereichs der Kolonne gewährleistet.

Für die Destillation wurden 2,5 L *n*-Decanlösung eingesetzt. Diese Lösung hatte vor dem Einsatz im Trickle-Bed-Reaktor eine Konzentration an Linolsäure von 0,01 mol/L. Über den Zeitraum der Probenentnahmen konnte mittels Gaschromatographie keine Veränderung der Gesamtkonzentration an Fettsäuren beobachtet werden und somit auch keiner Adsorption von Fettsäuren am Katalysator. Folglich hat die Lösung nach der Isomerisierung im Reaktor (Reaktionsbedingungen: 165°C, 6 bar, 1 mL/min 0,01 mol Linolsäure/L *n*-Decan, 20 nL/h Wasserstoff und 30 nL/h Argon, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO₂) ebenfalls eine Konzentration von 0,01 mol/L an allen Fettsäuren. Dies entspricht bei der eingesetzten Lösungsmenge (2,5 L) ca. 7 g an Fettsäuren. Bei der Destillation wurden pro Minute 18 mL dieser Lösung auf einer Verdampfungsfläche von 0,1 m² verteilt, wobei die Temperatur im Verdampfer ca. 38°C betrug und in der gesamten Apparatur über Ölpumpen ein Druck von ca. 1,6 mbar erzeugt wurde. Nach Beendigung der Destillation wurde die Verdampfereinheit mit wenig *n*-Decan gespült, um anhaftendes Produkt in den Kolben mit dem aufkonzentrierten Produkt zu

spülen. Auf diese Weise konnte die Lösung auf ca. 0,5 L eingengt werden. Da ein erneuter Durchlauf dieser Lösung durch die Dünnschichtdestillationskolonne zu einem Produktverlust durch das Anhaften des Produkts in der Anlage geführt hätte bzw. ein vollständiger Abzug des Lösungsmittels durch das Spülen nicht möglich gewesen wäre, wurde das Aufkonzentrieren mit einem Rotationsverdampfer fortgesetzt. In diesem wurde das restliche *n*-Decan bei 1,1 mbar und ca. 40°C entfernt, so dass 11 g aufkonzentrierte Produktlösung zurückblieben. Diese bestand aus einer orangefarbenen Flüssigkeit, in der Teile des Produkts als Feststoff vorlagen. Dieses Produkt wurde zum einen silyliert (Pyridin/MSTFA) und mittels GC über eine 60 m lange Säule (Varian, VF-5ms) aufgetrennt und zum anderen mit Methanol und Salzsäure methyliert und über eine 100 m lange Säule (CP-SIL 88) aufgetrennt. Die beschriebene Aufarbeitung der Lösung sowie deren Analyse mittels GC wurden komplett bei der Cognis GmbH (Illertissen) durchgeführt.

4.3 Analytik der Produkte

Die beiden am häufigsten genutzten Methoden zur Auftrennung und Bestimmung der verschiedenen CLAs sind die Gaschromatographie und die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, teilweise gekoppelt mit Massen- oder IR-Spektroskopie.^[138,139,140] Bei beiden ergeben sich durch die nahezu identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu trennenden Substanzen einige Herausforderungen. So ist neben der Wahl der Säule (Typ, Länge und Durchmesser) eine absolute Optimierung der Betriebsparameter der GC wie Temperaturprofil, Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, Split, Säulendruck etc. notwendig, um eine gute Trennung zu gewährleisten. Neben den Betriebsparametern und den Geräteeigenschaften spielt zudem die Probenvorbereitung eine wesentliche Rolle. Um eine gute Trennbarkeit zu gewährleisten, sind hohe Säulen- und Injektionstemperaturen ($T > 200^{\circ}\text{C}$) notwendig. Bei diesen würden sich jedoch die Substanzen zersetzen, so dass die verschiedenen Fettsäuren derivatisiert werden müssen, um eine ausreichende Stabilität während der Messung zu sichern. Dabei stehen je nach Methode verschiedene Derivatisierungsmethoden zur Verfügung.^[138,141, 142]

Als GC-Säulen bieten sich vor allem lange Säulen mit einer hohen Polarität an. Für Proben, welche mittels Methylierung derivatisiert wurden, eignen sich Säulen mit Cyanopropylsilikonbeschichtung wie SP 2560^[143], CP-Sil 88^[143, 144] oder Supelcowax 10^[144]. Bei silylierten Proben empfiehlt sich vor allem eine HP-5 Säule mit einer stationären Phase aus (5% Phenyl-)methylpolysiloxan.

4.3.1 Silylierung der Proben

Um die Fettsäureanteile der Proben mittels Gaschromatographie auftrennen und bestimmen zu können, müssen die Proben zuvor silyliert werden. Dazu werden 20 μL Probe mit 50 μL Standard (Heptadecansäure in MTBE, 0,5 mg/mL) versetzt und das MTBE in einem beheizbaren Aluminiumblock bei 70°C über 45 min abgedampft. Anschließend wird die Probe bei RT 20 min im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird in 20 μL Pyridin aufgenommen und durch Zugabe von 80 μL Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA, Reinheit: 99,4%, Supelco) und 40 μL Trimethylchlorsilan (TMCS, Reinheit: $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) bei 70°C über eine Reaktionszeit von 45 min silyliert. Die so erhaltenen Proben können direkt mittels GC analysiert werden.

4.3.2 Gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung

Die Charakterisierung der Proben erfolgt über einen Gaschromatographen Typ HP 5890 Series II mit einer HP-5 Säule und FID inklusive eines Autosamplers HP 7673 für 100 Proben. Die Betriebsbedingungen sind weitgehend von M. Kreich^[2] übernommen. Für den Injektor und den Detektor wird eine konstante Temperatur von 250°C eingestellt. Das Splitverhältnis liegt bei 1:20; der Volumenstrom an Helium 5.0 auf der Säule beträgt 0,9 mL/min. Es wird folgendes Temperaturprogramm verwendet: Start der Messung bei 150°C (0,5 min), aufheizen mit einer Rampe von 7°C/min auf 230°C und einer zweiten Rampe von 10°C/min auf 290°C. Die Endtemperatur wird 10 min gehalten und dient dem Ausheizen der Säule. Die Retentionszeiten der Substanzen werden durch diese zweite Rampe nicht verschoben. Um die Peaks den einzelnen Substanzen zuzuordnen und um aus den Flächen die Konzentrationen berechnen zu können, wurde die GC mit Proben der reinen Fettsäuren (Biotrend GmbH, Matreya LLC) zuvor kalibriert. Die Berechnung der Produktkonzentrationen kann dabei auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann aus dem Verhältnis der Fläche der Substanz zum internen Standard die Konzentration ermittelt werden (Methode des internen Standards). Zum anderen kann aus dem Verhältnis der Peakfläche einer Substanz zur Gesamtfläche die Konzentration bestimmt werden (100%-Methode). Die Methode des internen Standards hat aber den Nachteil, dass bei Adsorption des Edukts oder der Produkte am Katalysator deren Konzentration zu niedrig gemessen wird. Für die Auswertung der Proben wurde daher die 100%-Methode verwendet, da diese durch Adsorption unbeeinflusst bleibt.

In Abbildung 12 ist als Beispiel die gaschromatographische Auftrennung einer realen Probe dargestellt:

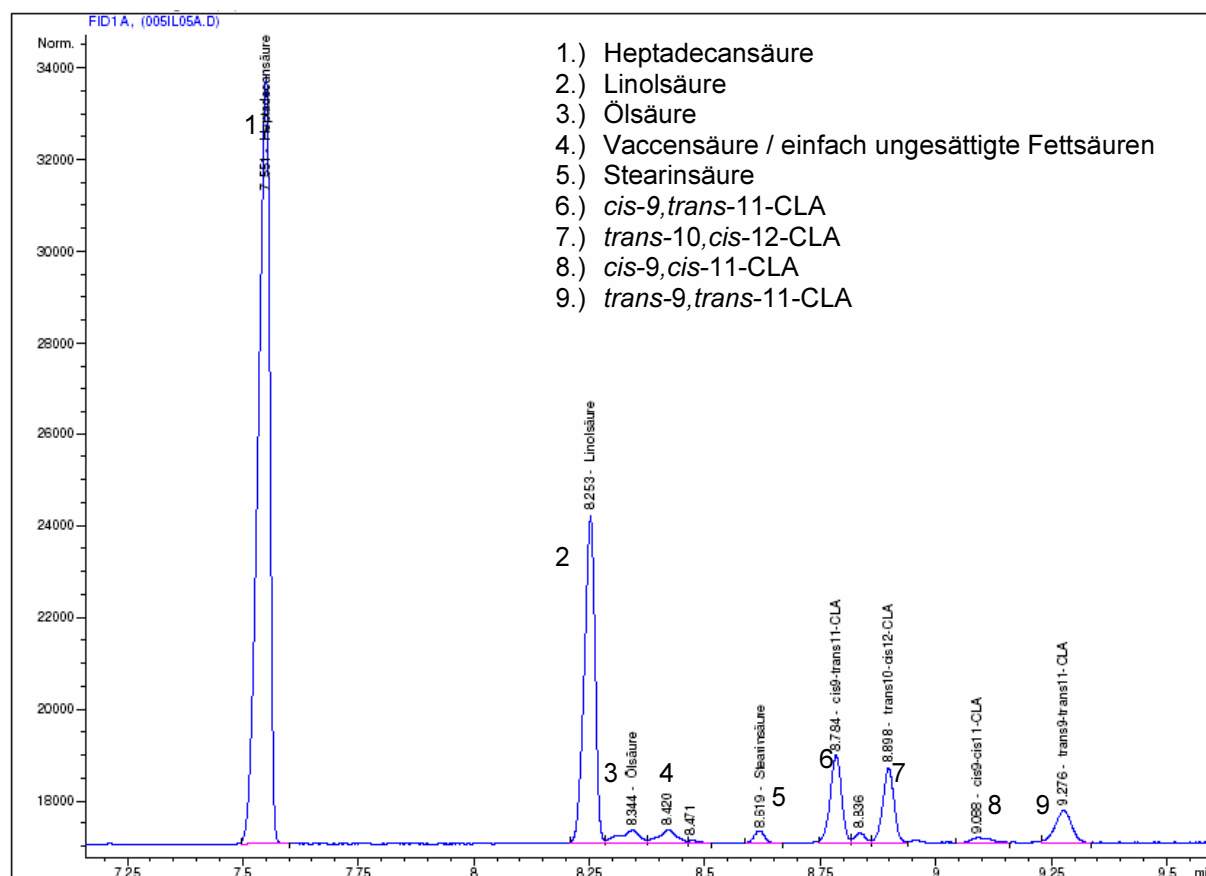


Abbildung 12: Auftrennung einer Reaktionsmischungsprobe mit Heptadecansäure als internem Standard (Probe einer 0,01 mol/L linolsäurehaltigen *n*-Decanolösung (70 mL) nach 90 min Reaktionszeit bei 165°C unter 100 mL/min Wasserstoffstrom, 803 mg Katalysator 9Ag/SiO₂).

4.4 Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren

4.4.1 Bestimmung der Partikelgröße mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Bestimmung der Partikelgrößen der reduzierten Katalysatoren erfolgte mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und wurde im Fachbereich für Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt an einem JEM-3010 der Firma JEOL durchgeführt, welches eine LaB 6-Kathode als Elektronenemitter mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Die Aufnahme erfolgte über einen Gatan Imaging Filter (GIF) mit einer Punktauflösung von 0,17 nm. Für die Untersuchung wurden die Katalysatoren möglichst fein gemörsert. Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem Programm Digital Micrograph (Version 3.3.1. Gatan Inc.) abgespeichert und die

Partikelgrößen mit dem Programm Lince (Version 2.31, TU Darmstadt) gemessen. Um die mittlere Partikelgröße und deren Standardabweichung genau bestimmen zu können, wurden pro Katalysator mindestens 200 Einzelpartikel ausgewertet.

4.4.2 Bestimmung des adsorbierten Wasserstoffs mittels Chemisorption

Die Chemisorptionsmessungen wurden mit einem TPDRO 1100 (Thermo Fisher Scientific Inc.) durchgeführt. Dieses Messgerät verfügt über zwei Temperaturfühler, die es ermöglichen, die Ofentemperatur und die Katalysatortemperatur über die Messungen zu verfolgen. Der Ofen lässt sich linear mit maximal 20°C/min bis auf 1100°C aufheizen. Die Gase werden über MFCs zudosiert und die Konzentration an Pulsgas im Inertgasstrom wird vor und hinter dem Reaktor mittels eines Temperaturleitfähigkeitsdetektors gemessen. Die Steuerung der Chemisorptionsanlage sowie die Auswertung der Messungen erfolgte über das Programm TPD/R/O 1100 Vs.2.4. Der Reaktor, in dem sich der Katalysator befindet, lässt sich gasdicht verschließen, so dass der Katalysator zwischen den Messungen in diesem unter Inertgas gelagert werden kann.

Vor der Chemisorptionsmessung wurden zudem TPR- (Temperatur Programmierte Reduktion) und TPD-Messungen (Temperatur Programmierte Desorption) an den Katalysatoren durchgeführt. Dies dient unter anderem dazu, dass bei der Chemisorption kein Wasserstoff für die Reduktion des Katalysators verbraucht wird. Die Messungen wurden an ca. 100 mg Katalysator unter folgenden Bedingungen^[145] ausgeführt:

TPR: Aufheizen auf 200°C mit 10°C/min und 1,5 h halten bei 200°C in 5% H₂ in Ar bei 20 mL/min.

TPD: Aufheizen auf 200°C mit 10°C/min und 2 h halten bei 200°C in 20 mL/min Ar.

Chemisorption: 10 Pulse (0,45 mL H₂) bei 100°C im Abstand von 9 min.

4.4.3 Bestimmung der Ruthenium-Partikelgröße mittels H₂-Chemisorption

Nicht immer kann die Partikelgröße mittels TEM bestimmt werden. Sind die Partikel des Aktivmetalls zu klein, um mittels TEM detektiert zu werden, so lässt sich die mittlere Partikelgröße mit Hilfe der Dispersität (D) berechnen. Die Dispersität ist der Quotient aus den Metallatomen der Oberfläche im Bezug auf die Gesamtzahl der Metallatome. Sie lässt sich wiederum über den chemisorbierten Wasserstoff (H_{2,ads}) bestimmen.^[146]

$$D = \frac{N_{Surf}}{N_{Ges}} = \frac{H_{2,ads} \cdot St}{\frac{w_{Kat}}{M}} \quad (1)$$

Um die Atome der Oberfläche abzuschätzen, wird davon ausgegangen, dass an jedem Oberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbiert, der Wasserstoff jedoch nicht an tieferen Atomlagen gebunden wird. Da es sich um eine dissoziative Adsorption des Wasserstoffs handelt, ergibt sich ein Stöchiometriefaktor (St) von 2. Die Gesamtanzahl an Atomen ergibt sich aus der Massenbeladung des Katalysators (w_{Kat}) und der molaren Masse (M).

Für die Berechnung des mittleren Durchmessers der Partikel werden nun noch die Dichte (ρ) und der Platzbedarf eines Atoms (V_{Atom}) des Aktivmetalls sowie die Avogadro-Konstante (N_A) benötigt.

$$d = \frac{6 \cdot M \cdot \frac{1}{V_{Atom}}}{\rho \cdot N_A \cdot D} \quad (2)$$

Tabelle 4: Parameter zur Berechnung der Dispersität und Partikelgröße der Aktivmetalle.^[147]

Metall	ρ [g/cm ³]	M [g/mol]	V_{Atom} [nm ³]
Gold	19,3	196,97	0,0875
Silber	10,5	107,87	0,0875
Ruthenium	12,3	101,07	0,0635

4.4.4 Bestimmung des Oxidationsgrades der Gold-Partikel mittels XPS

Für die Bestimmung der Oxidationsstufen der einzelnen Elemente der Katalysatoren wurde die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Die Messungen wurden in der Physikalischen Chemie, Abteilung Oberflächenchemie von Nanomaterialien (C. Hess) der TU Darmstadt an einem SSX 100 ESCA Spectrometer (Surface Science Laboratories Inc.) mit monochromatischer Al K_{α} -Strahlung durchgeführt. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Phasenenergie von 150 eV und die Bindungsspektren mit 50 eV aufgenommen (Neutralizer Energie 1,5 eV).

4.4.6 Bestimmung der Metallpartikelstruktur mittels XRD

Zur Bestimmung der Metallpartikelstruktur wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen mit Röntgenstrahlung (XRD) durchgeführt. Diese Röntgenbeugungsanalysen erfolgten auf einem ebenen Probenträger in Transmissionsgeometrie ($\text{Co}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,78896$) und wurden in der anorganischen Festkörperchemie der TU Darmstadt (B. Albert) durchgeführt. Die Messungen wurden mit dem Programm STOE Powder Diffraction System ausgewertet und mit Proben aus dessen Datenbank verglichen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Isomerisierung von Linolsäure im Batch-Reaktor

Für die Isomerisierung von Linolsäure zu den CLAs an Silberkatalysatoren wurde bereits der Einfluss von unterschiedlichen Trägermaterialien, unterschiedlichen Precursoren, Präparationsarten und Lösungsmittel auf den Umsatz und die Selektivitäten zu den Ziel-CLAs *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA an Silberkatalysatoren von M. Kreich^[2,65] untersucht.

Zu Beginn wurden verschiedene Silberkatalysatoren auf ihre Aktivität bei der Linolsäure-Isomerisierung geprüft. Die Versuche wurden gemäß dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Ablauf im Batch-Reaktor durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden dabei der Literatur^[2,65] entnommen. Als Standardreaktionsbedingungen wurden folgende Parameter festgelegt: $T = 165^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 800 \text{ mg}$ und $70 \text{ mL } n\text{-Decan}$ mit $0,01 \text{ mol/L}$ Linolsäure. Alle Versuche sind mit einer Versuchsnummer chronologisch geordnet. Die genauen Verläufe des Umsatzes, der Selektivitäten und der Ausbeute lassen sich den entsprechenden Tabellen im Anhang entnehmen.

Um einen Vergleich zu den bisher durchgeführten Messungen zu erhalten und um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen, wurde zu Beginn ein von M. Kreich präparierter Katalysator in zwei identischen Versuchen verwendet (Tabelle 5).

Tabelle 5: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Silberkatalysatoren.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
1	9Ag/SiO ₂ (AK01)	67	63	4	95	5	47	31
2	9Ag/SiO ₂ (AK01)	73	65	8	90	10	43	31

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige *n*-Decanolösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Wie sich zeigte, stimmten die Ergebnisse der beiden Versuche gut überein. Zudem deckten sich diese Ergebnisse nahezu mit denen von M. Kreich^[65], bei denen dieser Katalysator unter gleichen Bedingungen einen Umsatz von 67% und eine Selektivität an Ziel-CLAs von 40% erzielte.

5.1.1 Isomerisierung mit Silberkatalysatoren

Als Erstes wurden für die Linolsäure-Isomerisierung bereits vorhandene Silberkatalysatoren getestet. Dies waren zum einen Katalysatoren mit reinem SiO₂ als Träger und zum anderen Träger mit verschiedenen Anteilen an SiO₂ und Al₂O₃ (60% bzw. 80% SiO₂).^[148] Dabei handelte es sich bei dem 9Ag/SiO₂ (AK07, Versuch Nr. 9) um einen Katalysator, der vor der Reduktion bei 500°C calciniert wurde und durch diese Sauerstoffvorbehandlung in der Lage sein sollte, besser Wasserstoff aufzunehmen.^[109,90] Die Ag/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren sind aufgrund ihrer höheren Acidität^[148] möglicherweise besser geeignet, um Wasserstoff zu übertragen, da es durch die Acidität des Trägers zu einem Elektronentransfer von Trägermaterial und Aktivmetall kommt und das Metall durch benachbarte Kationen polarisiert wird. Diese Verschiebungen im d-Orbital des Metalls führen zu einer veränderten Wasserstoffaufnahme und damit zu anderen Hydriereigenschaften.^[149-153] Dies sollte sich daher auf die Linolsäure-Isomerisierung auswirken. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 präsentiert.

Tabelle 6: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Silberkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
3	20Ag/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (80:20) (AK02) ^[148]	74	52	23	69	31	11	8
4	20Ag/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (60:40) (AK03) ^[148]	45	33	11	75	24	19	9
2	9Ag/SiO ₂ (AK01) ^[2]	73	65	8	90	10	43	31
9	9Ag/SiO ₂ (AK07) ^[112]	19	0	19	0	99	0	0
10	9Ag/SiO ₂ (AK08) ^[112]	49	8	41	16	84	6	3

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Im Vergleich zum Referenzkatalysator (Versuch Nr. 2) wiesen beide Mischoxidträger-Katalysatoren geringere, aber dennoch hohe Selektivitäten zu den CLAs auf. Sie tendierten aber eher zur Bildung von *trans*-9,*trans*-11-CLA, was die Ausbeute an den *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA schmälerte. Zudem lag die Selektivität zu den Hydrierprodukten etwas höher, was auf den höheren Silberanteil (20 Ma.%) und damit auf das größere Angebot an Wasserstoff zurückgeführt werden kann.

Der calcinierte Katalysator (AK07, Versuch Nr. 9) zeigte mit 19% nur einen geringen Umsatz und lieferte zudem ausschließlich Hydrierprodukte. Durch die Sauerstoffvorbehandlung konnten also keine Vorteile erzielt werden. Der Katalysator mit 9% Silberbeladung (AK08) zeigte mit 49% einen höheren Umsatz, es überwog jedoch die Bildung von Hydrierprodukten ($S_{\text{Hyd}} = 82\%$). Vergleicht man diesen Katalysator mit dem $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$ (AK02) aus Versuch Nr. 2 mittels TEM, so weist dieser eine breitere Partikelgrößenverteilung des Silbers auf, mit teils sehr großen Silberpartikeln ($> 20\text{ nm}$, Abbildung 13). Zudem wurde festgestellt, dass eine Sinterung zu größeren Partikeln stattgefunden hatte. Dieser Katalysator sowie der calcinierte Katalysator erweisen sich für die Isomerisierung als ungeeignet. Für die Präparation weiterer Katalysatoren wurde daher auf die Incipient-Wetness-Methode von M. Kreich zurückgegriffen und reines SiO_2 als Trägermaterial verwendet.

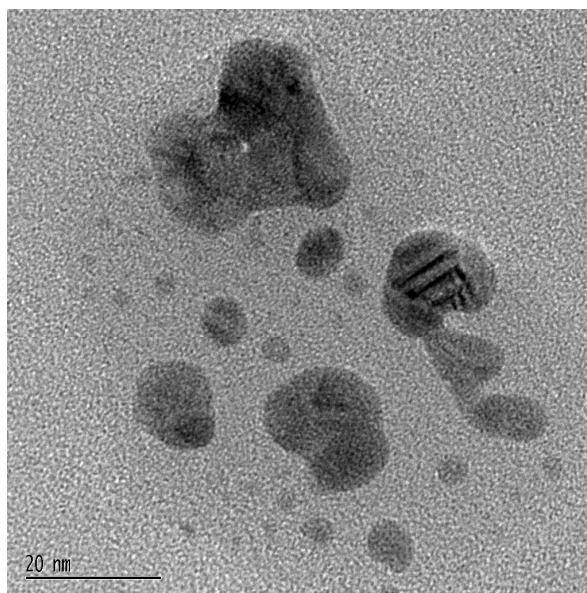


Abbildung 13: TEM-Aufnahme $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$ (AK08).

5.1.1.1 Variation des Precursors

Von M. Kreich^[65] wurden bereits verschiedene Silber-Precursoren für die Präparation getestet. Dabei hatte sich Silberlactat als am besten geeignet herausgestellt. Silberlactat hat jedoch den Nachteil, dass es sich bei der Präparation über Incipient Wetness in der benötigten Menge Wasser schlecht löst. Aus diesem Grund wurde ein Silbercarboxylat^[112] eingesetzt ($\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$, Silber(I)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetat), welches in Wasser durch seine Ethergruppen sehr gut löslich ist und somit auch die Präparation von Katalysatoren mit höheren Aktivmetallanteilen ermöglicht.

Der auf diese Art erhaltene Katalysator (PB02) erreichte nach 4 h Reaktionszeit mit 95% einen fast vollständigen Umsatz an Linolsäure und eine hohe Selektivität von 73% zu den Isomerisierungsprodukten ($S_Z = 30\%$). Die Ausbeute an den beiden gewünschten CLAs betrug 28% und lag damit minimal unter der mit Silberlactat (PB01) erzielten Ausbeute ($Y_Z = 34\%$). Wie bei allen Silberkatalysatoren durchlief auch hier die Selektivität zu den Zielprodukten ein Maximum, so dass bei niedrigen Umsätzen (25% nach 30 min) durchaus selektiv *cis*-9,*trans*-11-CLA (48%) und *trans*-10,*cis*-12-CLA (42%) gebildet wurden. Das Silbercarboxylat stellte damit ebenfalls einen gut geeigneten Precursor für die Präparation von geeigneten Isomerisierungskatalysatoren dar.

5.1.1.2 Variation des Metallanteils

Um die Aktivität des Katalysators bei der Isomerisierung zu steigern, muss die Menge an verfügbarem Wasserstoff erhöht werden. Dies lässt sich durch eine Erhöhung der Metallbeladung und damit der aktiven Zentren erreichen. Im Folgenden wurde untersucht, wie sich der Silberanteil auf die Performance des Katalysators auswirkt. Hierzu wurden drei Katalysatoren mit unterschiedlichen Massenanteilen an Silber von 5%, 9% und 20% mittels $\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$ präpariert. Dabei waren mit steigendem Silberanteil höhere Umsätze zu verzeichnen (Tabelle 7). Bei dem Katalysator mit 20% Silber lag jedoch die geringste Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten vor. Die beste Selektivität zu *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA wurde hingegen mit einem Silberanteil von 9% erzielt, was aufgrund des hohen Umsatz (94%) zu der höchsten Ausbeute für diese beiden Produkte führte (28%). 9% Silber auf SiO_2 stellt hier einen idealen Katalysator dar, da durch einen höheren Silberanteil der Umsatz nicht weiter gesteigert werden kann, durch das höhere Angebot an Wasserstoff jedoch die Wahrscheinlichkeit einer Hydrierung der Produkte zunimmt.

Tabelle 7: Umsatz und Selektivitäten beim Einsatz von Katalysatoren mit unterschiedlichem Silbergehalt nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Silberanteil des Ag/SiO_2	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
46	5% (PB09)	79	38	41	49	51	23	18
25	9% (PB02)	94	69	25	73	27	29	28
31	20% (PB07)	95	40	55	42	58	16	15

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanolösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte.

Wie man an Hand der TEM-Bilder (Abbildung 14) erkennen konnte, war die Zunahme der Aktivität dabei auf die Zunahme der Anzahl an Silberpartikeln auf der Oberfläche zurückzuführen. Ein verstärktes Zusammensintern der Partikel aufgrund höherer Metallbeladung oder eine Zunahme der Partikelgrößen konnten nicht beobachtet werden. Zudem scheinen die Partikelgrößen mit zunehmender Metallbeladung geringer zu werden. Mit zunehmender Metallbeladung und damit der Zunahme an Silberpartikeln kam es zu einem Anstieg an verfügbaren Ecken und Kanten der Silberpartikel und somit an aktiven Zentren.^[94,95]

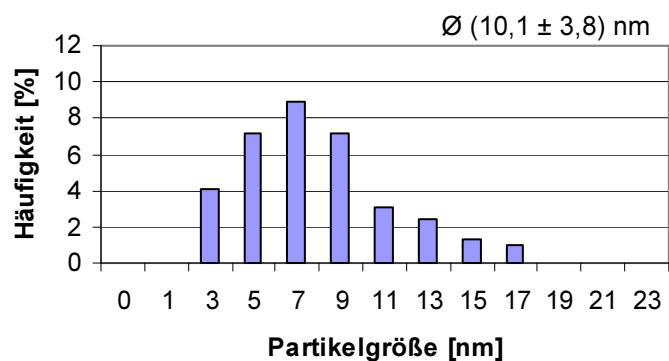
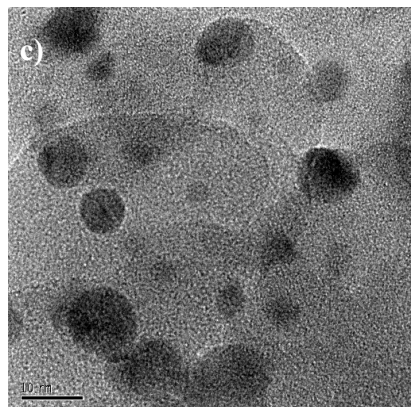
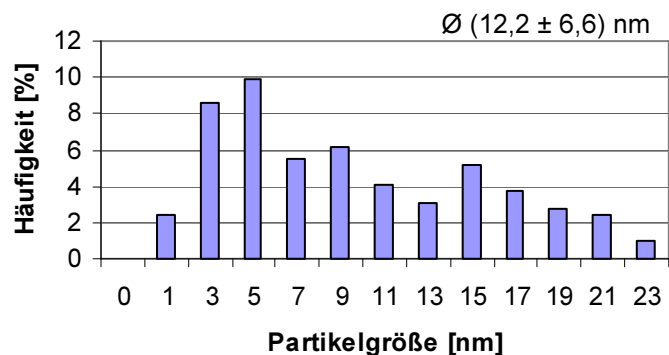
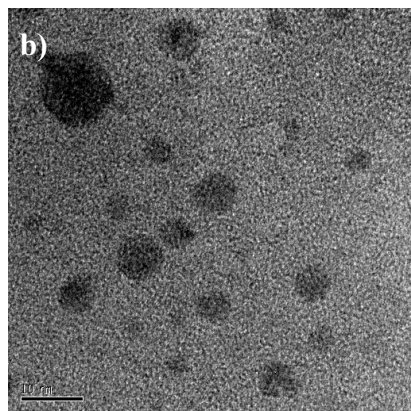
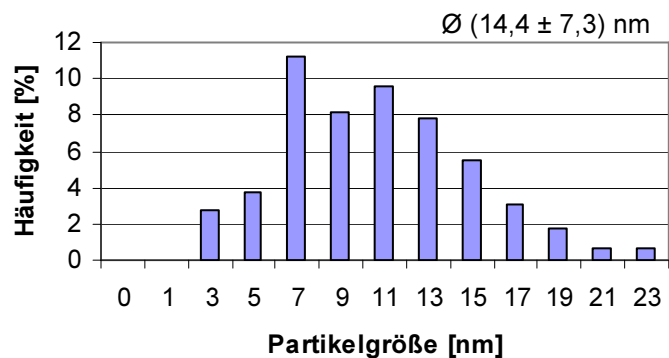
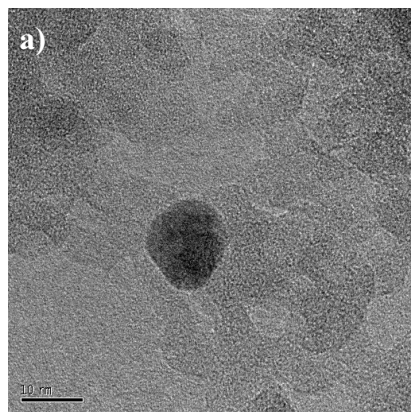


Abbildung 14: TEM-Bilder des Ag/SiO₂ mit 5% Ag (a), 9% Ag (b) und 20% Ag (c) sowie die Partikelgrößenverteilungen der Silberpartikel.

5.1.1.3 Einfluss der Katalysator-Vorbehandlung

Von Silberkatalysatoren ist bekannt, dass die Formierung einen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatorperformance bei der Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff hat. So kann eine Sauerstoffvorbehandlung zu einer höheren Aktivität des Silberkatalysators bei Hydrierreaktionen führen.^[96,109] Daher sollte nun geprüft werden, inwiefern sich unterschiedliche Vorbehandlungen auf die Isomerisierung von Linolsäure auswirken. Hierzu wurden neben den bereits getesteten reduzierten Silberkatalysatoren ein unformierter, ein calcinierter und ein sowohl calcinierter wie reduzierter Silberkatalysator (9Ag/SiO₂) eingesetzt. Wie sich in Tabelle 8 zeigt, unterscheiden sich die erzielten Ergebnisse nach 4 h Reaktionszeit deutlich. Der unformierte Katalysator, bei dem das Silber als Silberlactat vorliegt, erzielte mit 7% den geringsten Umsatz. Die umgesetzte Linolsäure wurde dabei größtenteils hydriert. Eine Isomerisierung zu beiden Ziel-CLAs konnte nicht beobachtet werden. Bei den formierten Katalysatoren zeigten der reduzierte und der calcinierte Katalysator hohe Umsätze. Während durch den reduzierten Katalysator die Isomerisierung bevorzugt wurde ($S_{\text{Isom}} = 65\%$) und mit 34% die höchste Ausbeute an Ziel-CLAs erzielte, war der calcinierte Katalysator wesentlich aktiver, so dass ein Umsatz von 94% erreicht wurde und die Bildung von Hydrierprodukten überwog. Durch eine zusätzliche Reduktion dieses Katalysators konnte die Hydrieraktivität stark gedrosselt werden, so dass zum einen der Umsatz auf 62% sank und zum anderen die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten drastisch zunahm. Dadurch wurde auch eine sehr gute Selektivität zu den Ziel-CLAs erzielt (47%), so dass eine Ausbeute von annähernd 30% an diesen vorlag.

Tabelle 8: Isomerisierung von Linolsäure an Silberkatalysatoren mit unterschiedlicher Vorbehandlung.

Nr.	Katalysator 9Ag/SiO ₂	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
21	reduziert (PB01)	82	53	29	65	35	41	34
127	unbehandelt (PB25)	7	1	6	12	88	0	0
130	calcinert (PB34)	94	5	89	5	95	5	5
137	calcinert & reduziert (PB35)	62	40	21	66	34	47	29

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

5.1.1.4 Variation des Linolsäuregehalts

Bei den bisherigen Versuchen wurde stets verdünnte Linolsäure mit einer Konzentration von 0,01 mol/l und eine Katalysatormenge von 800 mg verwendet. Dabei war die Katalysatormenge in Bezug auf die eingesetzten 196 mg Linolsäure recht hoch. Da jedoch die Isomerisierung auch durch das Verhältnis von Linolsäure zu Katalysator^[57,64] beeinflusst wird, sollte entsprechend die Konzentration erhöht werden. Zu diesem Zweck wurden an 9Ag/SiO₂ (PB01) bei gleichbleibender Katalysatormenge (800 mg) je 70 mL Lösung mit unterschiedlicher Linolsäurekonzentration (0,01 mol/L, 0,1 mol/L und 0,5 mol/L) umgesetzt. Die daraus erhaltenen Proben wurden für die GC-Analytik auf eine Konzentration von 0,01 mol/L verdünnt. Für die Auswertung wurde auf die Ursprungskonzentration hochgerechnet, was die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse lieferte.

Es zeigte sich, dass mit steigender Linolsäurekonzentration der Umsatz abnahm. Dabei war der Umsatz an Linolsäure bei einer Konzentration von 0,5 mol/L kaum mehr messbar. Auf weitere Messungen bei höheren Konzentrationen oder mit reiner Linolsäure ($c_{LS} = 3,2$ mol/L) wurde daher verzichtet. Bei allen drei Messungen lag die Selektivität auf der Seite der Isomerisierungsprodukte bei ungefähr 60%, selbst bei dem hohen Umsatz mit 0,01 molarer Lösung. Auch der Anteil an den beiden Ziel-CLAs war in allen Fällen sehr hoch. Bei 0,1 molarer Linolsäure bestehen die Isomerisierungsprodukte zudem fast vollständig aus den beiden Zielprodukten, so dass die Selektivität zu den Ziel-CLAs mit steigender Konzentration zunimmt. Für die Konzentration von 0,5 mol/L lässt sich dies zwar nicht beobachten, diese Messung ist jedoch aufgrund der niedrigen Produktkonzentrationen und der damit verbundenen geringen Peakgrößen im Gaschromatogramm stark fehlerbehaftet.

Tabelle 9: Umsatz und Selektivitäten nach 4 h bei verschiedenen Linolsäurekonzentrationen.

Konzentration Linolsäure [mol/L]	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
0,01	82	53	29	65	35	41	34
0,1	23	13	10	56	44	50	11
0,5	2	1	1	59	40	41	1

Bedingungen: 70 mL linolsäurehaltige n-Decanlösung bei 165°C über 4 h unter H₂ (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator (PB01).

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Bei den Hydrierprodukten ließ sich mit steigender Konzentration zudem eine Abnahme des Stearinsäureanteils und damit der Totalhydrierung beobachten. Dies erklärt sich durch die

geringere Menge an Wasserstoff, die bei hohen Konzentrationen pro Linolsäuremolekül an den aktiven Zentren des Katalysators zur Verfügung steht. Für höhere Konzentrationen sind Silberkatalysatoren durch ihren geringen Umsatz folglich nicht geeignet.

5.1.1.5 Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf

Bei den Versuchen im Trickle-Bed-Reaktor (Kapitel 5.2.1.4) wird gezeigt werden, dass sich ein Absenken der Reaktionstemperatur positiv auf die Selektivität zu den Ziel-CLAs auswirkt, der Umsatz dabei jedoch stark abnimmt. Gemäß des Arrhenius-Gesetzes ist ein Umsatzrückgang auch für den Batch-Reaktor zu erwarten. Es sollte daher geprüft werden, ob durch ein Absenken der Temperatur auch hier eine Selektivitätserhöhung auftritt. Zudem wurde versucht, durch eine Verlängerung der Reaktionszeit den Umsatzrückgang durch die Temperaturverringerung zu kompensieren. Dazu wurde die Temperatur im Bereich von 125°C bis 165°C variiert und die Reaktionszeit auf acht Stunden erhöht. Messungen bei Temperaturen unter 125°C wurden nicht vorgenommen, da es hier zu einer Zunahme an Nebenprodukten und damit zu einem Rückgang der Selektivität bezüglich der beiden Ziel-CLAs kommt.^[65]

Wie erwartet und in Abbildung 15 dargestellt, nahm mit sinkender Temperatur der Umsatz an Linolsäure ab. Während bei 165°C nach acht Stunden Reaktionszeit die Linolsäure fast vollständig in Produkte umgewandelt wurde (97%), konnte bei 125°C nur noch knapp über die Hälfte der eingesetzten Linolsäure umgesetzt werden (53%).

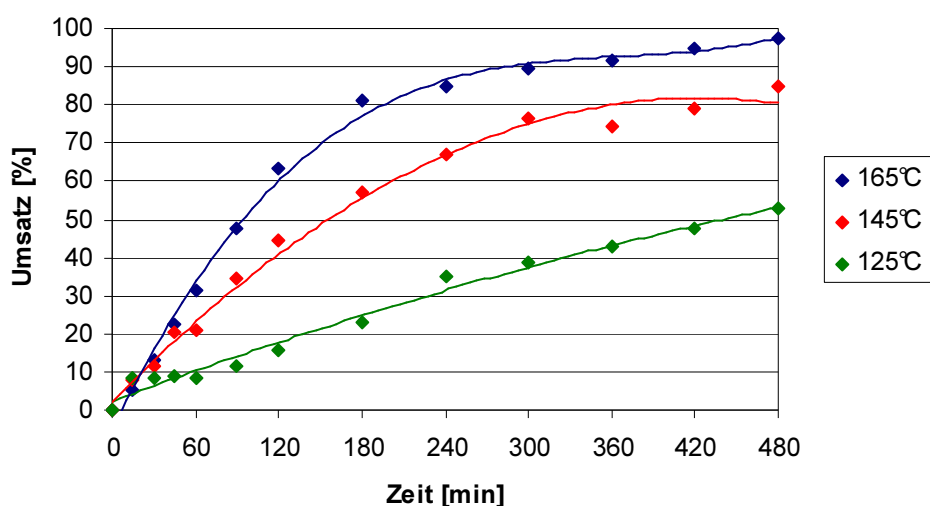


Abbildung 15: Umsatzverlauf bei der Isomerisierung von Linolsäure am Silberkatalysator 9Ag/SiO₂(PB02) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen
(Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanolösung (70 mL) unter H₂ (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator (PB02)).

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf der Linolsäure über die Zeit, so nimmt dieser ausgehend von der Anfangskonzentration $c_{LS}(t=0)$ exponentiell ab. Für die Wasserstoffkonzentration ergibt sich über die Reaktion keine Änderung, da der Wasserstoff in einem hohen Überschuss vorliegt und zudem kontinuierlich nachdosiert wird. Somit lässt sich die Reaktion für Linolsäure über Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschreiben, welches sich mathematisch folgendermaßen darstellen lässt:

$$r = k \cdot [LS][H_2] = k' \cdot [LS] \rightarrow \frac{dc_{LS}(t)}{dt} = k'(T) \cdot c_{LS}(t) \quad (3)$$

$$c_{LS}(t) = c_{LS}(t=0) \exp(-k'(T) \cdot t) \quad (4)$$

$$\ln c_{LS}(t) = \ln c_{LS}(t=0) - k'(T) \cdot t \quad (5)$$

Durch das Auftragen der logarithmierten Gleichung (5) (Abbildung 16), lässt sich für alle Messungen die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k'(T)$ aus der Steigung bestimmen (Tabelle 10).

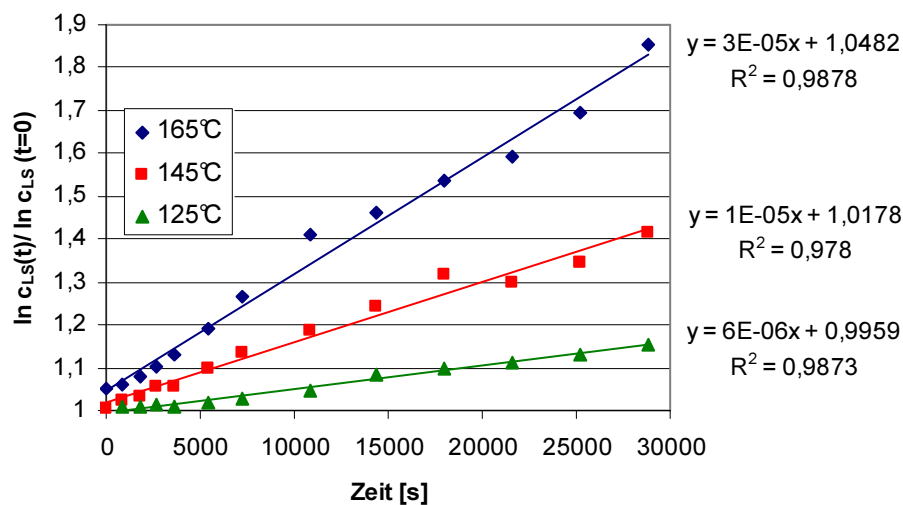


Abbildung 16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k durch lineare Regression für die Konzentrationsänderung der Linolsäure bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten für Linolsäure für verschiedene Temperaturen.

Reaktionstemperatur	Geschwindigkeitskonstante [s ⁻¹]
165°C	$2,71 \cdot 10^{-5}$
145°C	$1,41 \cdot 10^{-5}$
125°C	$0,57 \cdot 10^{-5}$

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mittels der Arrhenius-Gleichung ($k = A \cdot \exp[-E_A/(RT)]$) die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion berechnen. Diese lag bei 57 KJ/mol.

Betrachtet man das Umsatz-Selektivitäts-Diagramm in Abbildung 17, so zeigt sich neben dem Umsatzrückgang bei niedrigeren Temperaturen eine Verschiebung der Selektivitätsmaxima der beiden gewünschten CLAs in den Bereich höherer Umsätze. Während bei 165°C das Selektivitätsmaximum von ca. 50% schon recht früh bei einem Umsatz von ca. 21% ($t = 3$ h) erreicht wurde, wurde eine Selektivität von ebenfalls 50% bei 125°C bei einem Umsatz von 40% bis 50% ($t = 7-8$ h) erzielt. Somit ergab sich eine maximale Ausbeute von ca. 25%. Die maximale Ausbeute bei 165°C lag mit ca. 21% etwas niedriger. Durch das Absenken der Temperatur kann somit die maximale Ausbeute geringfügig erhöht werden. Dies geht jedoch mit einer Verlängerung der dafür benötigten Reaktionszeit einher.

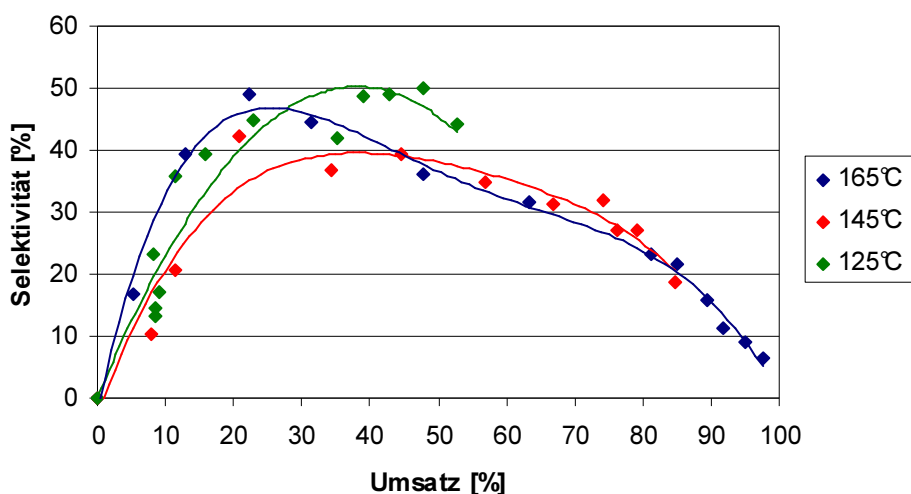


Abbildung 17: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm der Summe beider Ziel-CLAs bei verschiedenen Reaktionstemperaturen über eine Reaktionszeit von 8 h (Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanolösung (70 mL) unter H_2 (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator (PB02)).

5.1.2 Isomerisierung mit Goldkatalysatoren

Nachdem sich bisher nur Silberkatalysatoren als fähig erwiesen hatten, die Isomerisierung in direkter Anwesenheit von Wasserstoff durchzuführen, sollte geprüft werden, ob dies auch mit Goldkatalysatoren der Fall ist, die ebenfalls als selektive Hydrierkatalysatoren bekannt sind.^[101-108]

Dabei zeigte sich erstmals, dass die Goldkatalysatoren grundsätzlich in der Lage sind, unter Wasserstoff Linolsäure zu isomerisieren (Tabelle 11). Zudem ließen sich durchaus gute Selektivitäten zu den CLAs erzielen. Ihre Aktivität ist im Vergleich zu Silberkatalysatoren jedoch gering. Die höchsten Umsätze ($X > 60\%$) wurden dabei mit Gold auf Titansilikalit (Versuche Nr. 63 und 87) sowie mit Gold auf Titanoxid (Versuch Nr. 76) erzielt. Für die Ziel-CLAs konnten Selektivitäten um die 30% erreicht werden. Das mit Abstand beste Ergebnis im Bezug auf die Ausbeute (17%) wurde mit 2 Au/TS-1 erzielt, da hier sowohl Umsatz wie Selektivität zu den Ziel-CLAs überdurchschnittlich gut ausfielen. Dieser Katalysator unterschied sich von den anderen Katalysatoren zudem dadurch, dass er nicht formiert worden war.

Tabelle 11: Umsatz und Selektivitäten nach Einsatz von verschiedenen Goldkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator	X^a [%]	S_{Isom}^b [%]	S_{Hyd}^c [%]	S_Z^d [%]	eY_Z [%]
6	10Au/Al ₂ O ₃ -DPU-C200 (AK04)	22	73	27	32	7
7	1Au/Al ₂ O ₃ -DPU (AK05)	5	50	50	24	1
36	1Au/(TiO ₂ /SiO ₂ 9:1)-IP-C600 (AK18)	38	29	71	18	7
53	2Au/Fe ₂ O ₃ -SI-C300 (AK24)	9	35	65	17	2
55	1Au/CeO ₂ -DPU-C300 (AK26)	20	54	46	31	6
56	2Au/MnO ₂ -DPU-C300 (AK27)	20	54	46	30	6
60	2Au/(Mn/Ce 1:3)O _x -DPU-C300 (AK31)	12	49	51	27	3
62	0.5Au/TiO ₂ -SI-300 (AK33)	7	42	58	12	1
63	2Au/TS-1 (AK43)	61	66	34	28	17
64	1Au/C-SI-C350 (AK44)	55	58	42	12	7
75	5Au/ZrO ₂ -DPU-C350 (PB40)	14	16	84	5	1
76	5Au/TiO ₂ -DPU-C350 (PB39)	82	22	78	6	5
87	2Au/TS-1-DP-C400 (AK37)	96	27	73	5	5

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bSelektivität der Isomerisierung, ^cSelektivität der Hydrierung und ^dSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^eAusbeute an Zielprodukten.

5.1.2.1 Einfluss der Katalysator-Vorbehandlung

Da es sich gezeigt hatte, dass mit Gold auf Titansilikalit bzw. Titanoxid der höchste Umsatz erzielt sowie das beste Ergebnis an einem unformierten Katalysator erreicht wurde, sollten nun verschieden formierte Goldkatalysatoren präpariert werden. Dabei wurde TS-1 als Träger verwendet, welches als reines Trägermaterial inaktiv bei der Umsetzung von Linolsäure ist. Außerdem wurden die Einflüsse verschiedener Vorbehandlungen untersucht. Alle Vorbehandlungen wurden unter identischen Volumenströmen der Gase (100 mL/min) und gleichen Temperaturprofilen durchgeführt (2 h Aufheizen auf 300°C, 3 h bei 300°C). Dabei

zeigte sich, dass sich die Vorbehandlungen deutlich auf die Katalysatoraktivität auswirkten (Tabelle 12).^[154]

Tabelle 12: Einfluss der Vorbehandlung auf die Isomerisierungseigenschaften von 2 Au/TS-1.

Nr.	2Au/TS-1	X ^a [%]	S _{Isom} ^b [%]	S _{Hyd} ^c [%]	S _Z ^d [%]	Y _T ^e [%]
114	unbehandelt (PB15)	43	78	22	44	19
115	reduziert (PB16)	92	20	80	5	1
116	reduziert + calciniert (PB17)	84	64	36	8	7
117	calciniert (PB18)	94	39	60	8	8

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bSelektivität der Isomerisierung, ^cSelektivität der Hydrierung und ^dSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

So waren die vorbehandelten Katalysatoren deutlich aktiver als der unbehandelte Katalysator, wodurch sie sehr hohe Umsätze ($X = 84\text{--}94\%$) erreichten. Die hohen Umsätze der beiden calcinierten Katalysatoren bewirkten zudem mit 7% bzw. 8% gute Ausbeuten an den Ziel-CLAs im Vergleich mit den zuvor untersuchten Goldkatalysatoren. Das beste Ergebnis erzielte aber der unbehandelte Katalysator mit 19% Ausbeute. Dies war auf eine Selektivität zu den Ziel-CLAs von 44% zurückzuführen, die alle Selektivitäten zu den Zielprodukten der bisher getesteten Goldkatalysatoren deutlich übertraf. Da dieser Katalysator nicht formiert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass möglicherweise die Goldvorläuferverbindung zu der hohen Selektivität beiträgt. So vermuten Corma und Zhang, dass ionisches Gold auf Trägerkatalysatoren als katalytisch aktive Spezies auftreten kann.^[124-126] Zudem ist aus der CLA-Analytik mit Ag^+ -geträgerten HPLC-Säulen bekannt, dass Diengruppen von ungesättigten Fettsäuren Ag^+ über σ - und π -Bindungen komplexieren können.^[155-157] Ein geladenes Aktivmetall wie Silber oder Gold kann somit Linolsäure gut an der Katalysatoroberfläche binden. Dadurch lässt sich auch das Verhältnis von Linolsäure zu Wasserstoff am Katalysator erhöhen und somit die Isomerisierung begünstigen. Geladenes Gold könnte daher erklären, warum eine Formierung die Selektivität zu den Ziel-CLAs herabsenkt und der reduzierte Katalysator über die geringste Selektivität zu Isomerisierungsprodukten verfügte.

Neben dem Einsatz unter Wasserstoff ist auch bei Goldkatalysatoren ein Einsatz unter Inertgas bei vorheriger Beladung mit Wasserstoff denkbar. Dies wurde von O. Simakova aus der Gruppe von Prof. Murzin mit 1% Gold auf Aktivkohle sowie SiO_2 gezeigt.^[158] Dabei

wurde nach 4 h Reaktionszeit bei einem Umsatz von nur 4% eine Selektivität zu allen CLAs von 100% (1Au/C) bzw. 74% (1Au/ SiO₂) sowie bei einem Umsatz von 60% eine Selektivität von 8% (Gold auf oxidierte Aktivkohle) gemessen. Berechnet man aus den in dieser Literatur tabellierten Werten die Ausbeute an Zielprodukten, so ist diese mit maximal 2% sehr gering. Folglich sollte geprüft werden, ob die zuvor unter Wasserstoff getesteten Katalysatoren auch unter Inertgas (100 mL/min N₂) und einer Wasserstoffvorbehandlung (1 h mit 100 mL/min H₂) Umsätze und Selektivitäten zu den CLAs erbringen und ob höhere Ausbeuten möglich sind. Auch hierbei wurden wieder verschieden vorbehandelte 2 Au/TS-1 eingesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 13 wiedergegeben:

Tabelle 13: Goldkatalysatoren (2Au/TS-1) mit verschiedener Vorbehandlung bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Inertgas (N₂).

Nr.	2 Au/TS-1	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
124	Unbehandelt (PB27)	28	8	20	29	71	11	3
125	Calciniert (300°C , 3 h) (PB33)	68	36	32	53	47	17	12
126	Reduziert (300°C , 3 h) (PB32)	39	18	21	46	54	17	7

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator, Vorbehandlung: 100 mL/min H₂ bei 100°C

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz, ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an den Zielprodukten *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA

Durch die Reaktionsführung unter Inertgas wurden für alle Katalysatoren geringere Umsätze ($X < 68\%$) erzielt. Dabei lieferte der unbehandelte Katalysator nun jedoch die geringste Ausbeute. Allerdings ließ sich während des Beladens des unbehandelten Katalysators mit Wasserstoff vor Reaktionsbeginn ein Farbwechsel beobachten, der auf eine Reduktion des Katalysators schließen ließ und damit die höhere Hydrieraktivität erklären würde. Bei den beiden formierten Katalysatoren führte das geringere Angebot an Wasserstoff zu einer höheren Selektivität zu den Zielprodukten, so dass hier in beiden Fällen die Ausbeute gesteigert werden konnte. Es zeigte sich somit, dass trotz unterschiedlicher Formierung alle drei Katalysatoren in der Lage sind, nach einer Wasserstoffvorbehandlung Linolsäure auch unter Inertgas zu isomerisieren. Dabei erzielten alle Katalysatoren Ausbeuten, welche die in der Literatur^[158] erreichten übertrafen. Dies war primär auf die vergleichsweise hohen Umsätze zurückzuführen.

5.1.2.2 Charakterisierung der Goldkatalysatoren

Um die unterschiedlichen Eigenschaften der formierten Goldkatalysatoren im Bezug auf die Katalysatorperformance bei der Linolsäure-Isomerisierung zu klären, wurden verschiedene Charakterisierungen vorgenommen. Zuerst wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt, um zu prüfen, ob sich durch die verschiedenen Formierungsmethoden (unbehandelt, reduziert und calciniert) Veränderungen in der Partikelgröße ergeben hatten. Die daraus resultierenden Partikelgrößenverteilungen und Beispiele der TEM-Bilder sind in Abbildung 18 dargestellt.

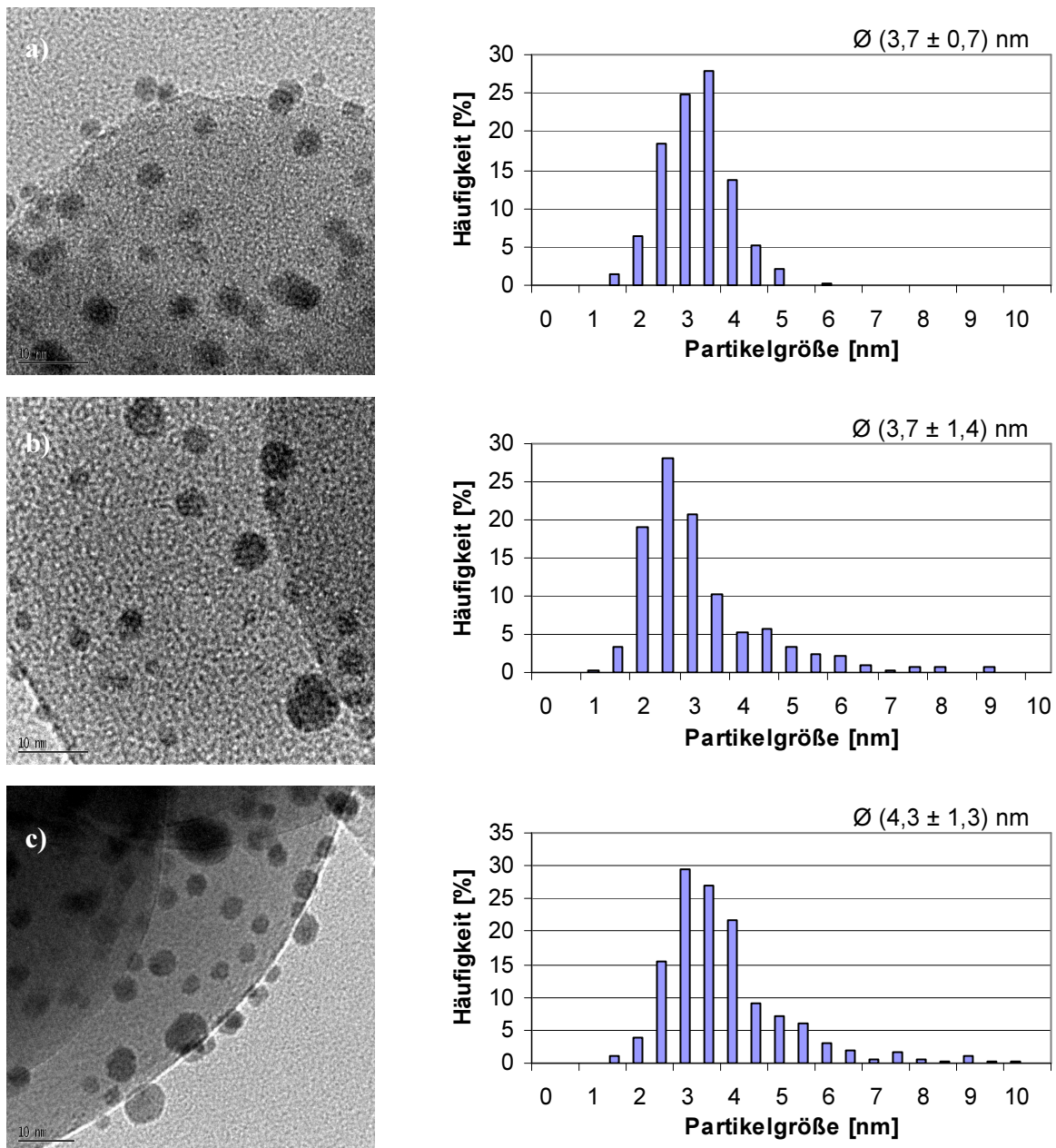


Abbildung 18: TEM-Bilder des unbehandelten (a), des reduzierten (b) und des calcinierten Goldkatalysators (c) sowie die Größenverteilung der Goldpartikel.

Betrachtet man die Partikelgrößenverteilungen, so sind alle drei nahezu identisch. Sie verfügen über eine mittlere Partikelgröße von etwa 4 nm. Berücksichtigt man die Standardabweichung im Bezug auf die mittlere Partikelgrößen der Katalysatoren, so liegt bei allen Katalysatoren der Hauptanteil der Partikel in einem Größenbereich von 3 bis 5 nm. Bei allen drei Katalysatoren liegt das Gold in Form kugelförmiger Partikel vor. Diese sind gleichmäßig über die Trägeroberfläche verteilt. Das unterschiedliche Verhalten der drei Katalysatoren bei der Linolsäure-Isomerisierung ist somit nicht auf Unterschiede in der Goldpartikelgröße zurückzuführen.

Daher sollte nun mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht werden, ob bei der Kristallstruktur der Partikel Unterschiede auftreten oder ob im Diffraktogramm Reflexe detektiert werden können, welche auf eine geladene Goldspezies hinweisen. Dabei wurden ebenfalls alle drei Katalysatoren untersucht, wobei sich in allen drei Fällen identische Diffraktogramme ergaben (Anhang, Kapitel 8.6.2). In diesen konnten jedoch nur Reflexe des Trägers und keine des Goldes detektiert werden.

Um weitere Erkenntnisse über die Aktivität der unbehandelten Goldkatalysatoren zu erhalten, wurden Chemisorptionsmessungen durchgeführt. Im Folgenden soll hier das Ergebnis des unformierten 2Au/TS-1 präsentiert werden. Da der Katalysator jedoch keine Formierung erhalten hatte, musste der Katalysator vor der Chemisorption reduziert werden, wodurch auch geladene Goldspezies reduziert würden. Zu diesem Zweck wurde zu Beginn eine temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) durchgeführt (Abbildung 19).

Es zeigte sich, dass zu Beginn der TPR-Messung Wasserstoff vom Katalysator aufgenommen wurde. Dies geschah zum einen in einem Temperaturbereich von ca. 50°C bis 170°C (Peak 1 bei 300 s – 1000 s), bei dem nur eine geringe Menge Wasserstoff verbraucht wurde und zum anderen in einem Bereich von ca. 170°C bis 330°C (Peak 2 bei 1000 s – 2000 s). Die beiden Peaks können durch eine Reduktion des Katalysators z. B. möglicher geladener Goldpartikel (300 s – 1000 s) sowie der anschließenden Adsorption von Wasserstoff (1000 s – 2000 s) erklärt werden.

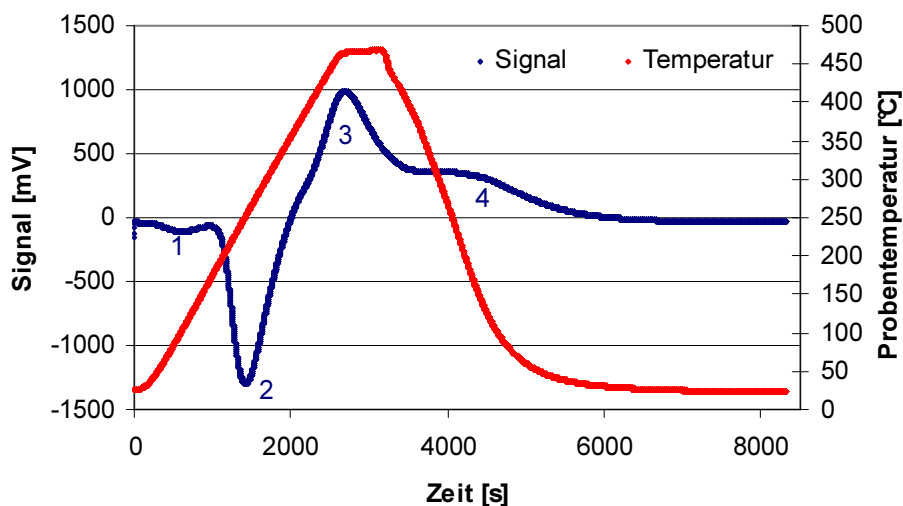


Abbildung 19: TPR des unbehandelten Goldkatalysators 2 Au/TS-1 (PB19).

So zeigen Untersuchungen von Wan et al.^[159,160] an unformiertem Gold auf Y-Zeolith einen Peak bei 125°C, welchen sie auf die Reduktion von Gold zurückführen. Das anschließende Signal im positiven Bereich (Peaks 3 und 4 bei 2000 s – 6000 s) ist wahrscheinlich auf die Abgabe von Wasser und auf Rückstände aus der Katalysatorpräparation zurückzuführen.

Im Anschluss an die TPR wurde der Wasserstoff über eine temperaturprogrammierte Desorption (TPD) wieder von der Katalysatorprobe entfernt und die Chemisorptionsmessung mit Wasserstoff durchgeführt (Messung siehe Anhang, Kapitel 8.6.2). Als Temperatur für die Chemisorption wurde dabei 165°C gewählt, da bei dieser auch die Isomerisierungsreaktion durchgeführt wurde. Von dem Goldkatalysator wurde insgesamt nur 0,262 μmol Wasserstoff pro Gramm Katalysator aufgenommen. Hieraus berechnet sich eine Dispersität von 1%. Dieser Wert ist deutlich zu klein und begründet sich aus der Annahme, dass pro Oberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbiert wird. Es ist aber davon auszugehen, dass Wasserstoff vor allem an den Ecken und Kanten adsorbiert wird und nicht an den Flächen.^[118,119] Berechnet man die Dispersität aus den zuvor über TEM bestimmten Partikelgrößen, so ergibt sich eine Dispersität von ca. $(31 \pm 7)\%$ (siehe Anhang, Kapitel 8.6.2).

Um zu prüfen, in welchen Oxidationsstufe das Gold auf dem Träger vorliegt, wurde die Photoelektronenspektroskopie (XPS) als Charakterisierungsmethode herangezogen. Diese

ermöglicht es die genaue atomare Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche zu bestimmen sowie Aussagen über die Ladungszustände dieser Atome zu treffen. Es kann somit der Einfluss der Formierungen auf den Katalysator und den Träger untersucht werden.

Zu Beginn wurde ein 2Au/TS-1 ohne Formierung (PB19) untersucht (Abbildung 20). Betrachtet man das Au $f_{7/2}$ -Signal, so lässt sich das breite Duplett zwischen 81 und 91 eV durch zwei sich überlagernde Dupletts darstellen, welche als schwarze gepunktete Linien eingezeichnet sind. Diese beiden Dupletts stellen je eine Goldspezies dar. Dabei sind Signale bei 84 und 88 eV für ungeladenes Gold in der Bulkphase üblich.^[161] Das Duplett bei 85 und 89 eV kann auf zwei Arten erklärt werden: Zum einen durch sehr kleine Goldcluster von unter 1,5 nm^[162] und zum anderen durch einwertiges Gold.^[159,163,164] Da jedoch in den TEM-Bildern kaum Partikel in dieser Größe beobachtet wurden (Auflösung von 0,17 nm), lässt sich folgern, dass Teile des Goldes geladen vorliegen.

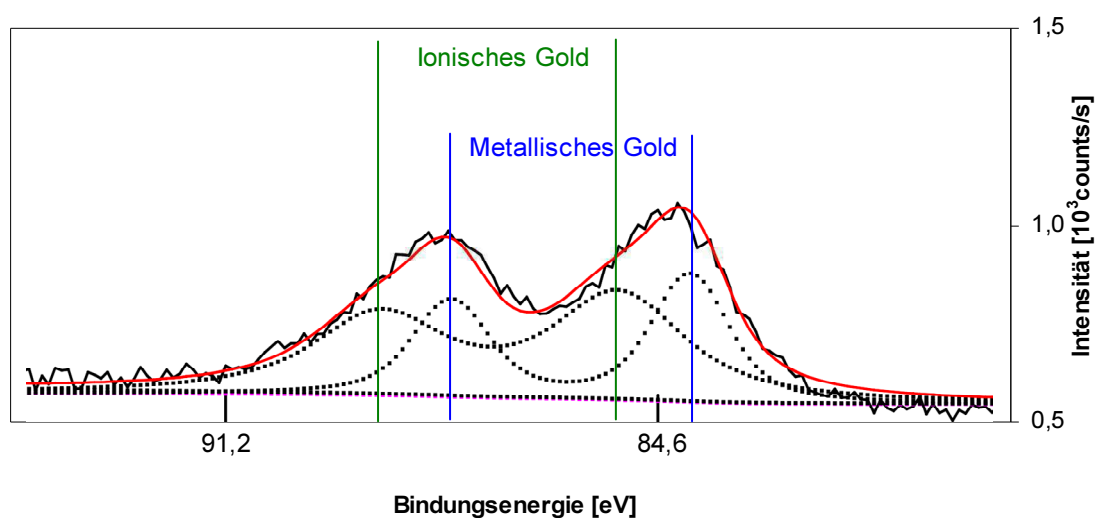


Abbildung 20: XPS-Spektrum der Au $f_{7/2}$ - Elektronen von 2Au/TS-1 (PB19).

In weiteren XPS-Messungen wurden die Auswirkungen der unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden gemessen und die Spektren auf Ti(IV) kalibriert (Abbildung 21).

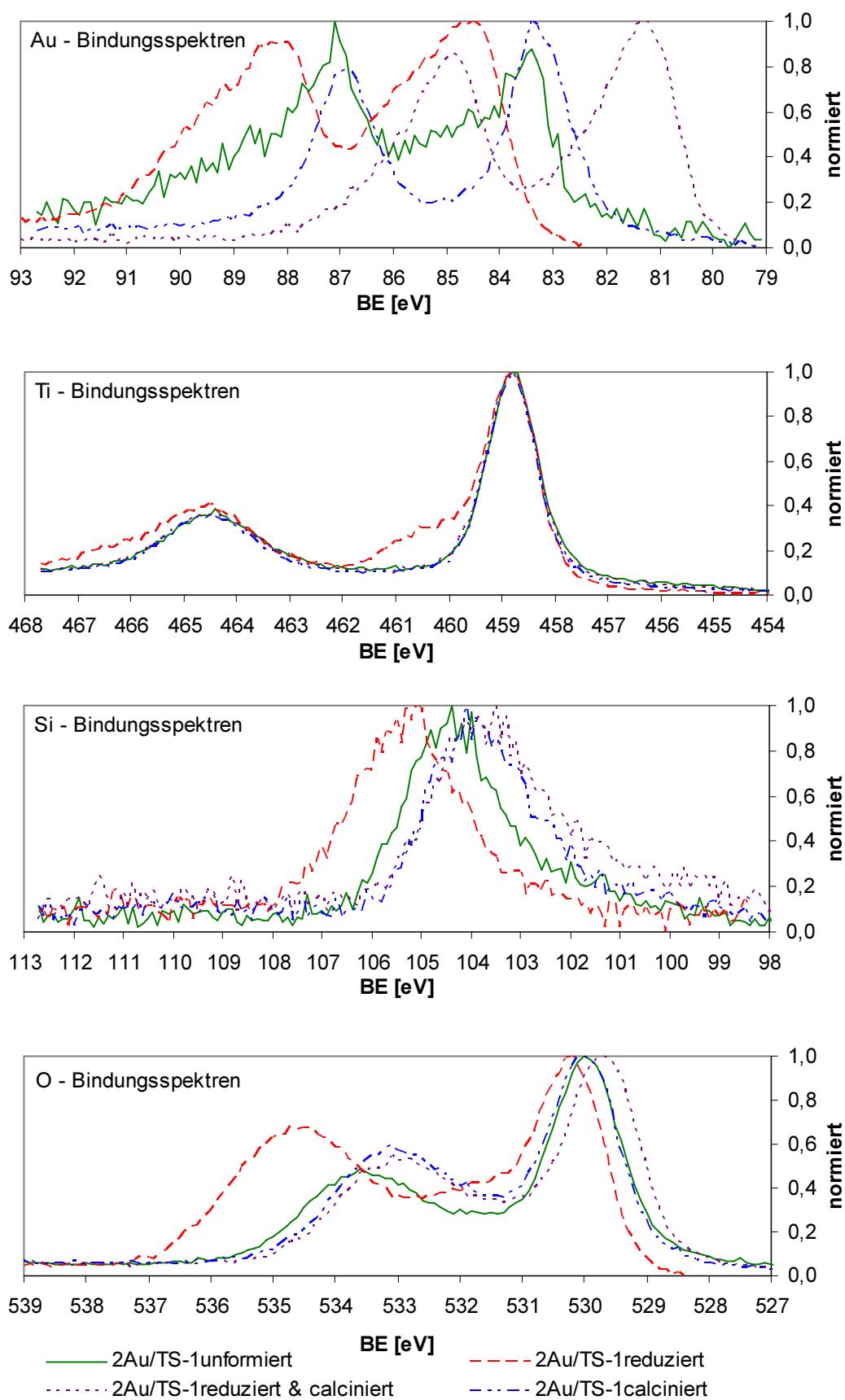


Abbildung 21: XPS-Spektren von 2Au/TS-1 nach Präparation (PB15), Reduktion (PB16), Calcination (PB18) sowie Reduktion und Calcination (PB17).

Auch hier zeigte sich bei dem reduzierten Katalysator (PB16) und dem reduziert & calcinierten Katalysator (PB17) ein breites Duplett mit je einer Schulter bei 95 eV und 89 eV, lässt sich schließen, dass auch hier ein Teil des Goldes geladen vorliegen könnte. Zu dem Katalysator ohne Formierung (PB15) kann hier aufgrund der geringen Peakgröße und dem damit verbundenem starken Rauschen der normierten Kurve nur schlecht eine Aussage getroffen werden. Allerdings zeigt sich auch hier eine Schulter bei 95 eV und 89 eV, was für Au(+I) neben elementarem Gold spricht.^[159,163] Betrachtet man den reduzierten Katalysator (PB16), welcher die geringste Selektivität zu den Ziel-CLAs aufwies, so unterscheidet sich dieser in seinem Spektrum am stärksten von den anderen Katalysatoren. So zeigt sich im XPS-Spektrum von Titan, dass neben dem Ti(IV) bei 464 eV (Ti 2p_{1/2}) und 459 eV (Ti 2p_{3/2}) auch eine Schulter bei ca. 461 eV auftritt. Dies könnte durch eine Reduktion auf Ti³⁺ hervorgerufen werden.^[165,166] Die Verschiebung von 1 eV bei Si kann jedoch nicht durch eine Reduktion erklärt werden. Für alle Katalysatoren erkennt man typische Peaks für den oxidischen Sauerstoff des Trägers TS-1 bei 530 eV und 533 eV.^[167] Bei dem reduzierten Katalysator sind diese Peaks stark verschoben, so dass hier ein Peak bei ca. 535 eV zu beobachten ist. Dieser Peak bei 535 eV könnte nach de Groot et al.^[168] auf an der Oberfläche adsorbiertes Wasser zurückzuführen sein.

Um zu prüfen, inwiefern sich die Vorbehandlungsmethoden und die Präparation auf die elektronischen Eigenschaften des reinen Träger auswirken, wurde der Träger analog zu der Goldkatalysatorpräparation behandelt und formiert, wobei statt der gelösten Goldvorläuferverbindung nur das Lösungsmittel Wasser verwendet wurde. An den so erhaltenen Proben des unbehandelten TS-1, des unformierten TS-1 und den beiden formierten TS-1 (Reduktion bzw. Calcination) wurden ebenfalls XPS-Messungen durchgeführt, welche in Abbildung 22 dargestellt sind und auf Si(IV) normiert wurden.

Dabei zeigten sich für den unbehandelten TS-1 und den reduzierten TS-1 annähernd identische Spektren für Titan, Silicium und Sauerstoff. Von diesen weichen die Spektren des unformierten und des calcinierten TS-1 bei Titan und Sauerstoff ab. Die Präparation und Vorbehandlung wirkten sich somit auch auf den Träger aus. So zeigen sich zwar bei 530 eV und 533 eV die TS-1-typische Sauerstoffpeaks, diese unterscheiden sich aber in ihren Intensitäten. Diese Unterschiede können auch durch an der Oberfläche adsorbiertes Wasser hervorgerufen werden. Bei dem unformierten TS-1 ist dies wahrscheinlich auf Reste von Wasser aus der Präparation zurückzuführen. Durch die Calcination wurde zudem weiterer Sauerstoff eingebracht, wie sich auch an dem Ti:O-Verhältnis erkennen lässt. Im Gegensatz

dazu zeigt die Reduktion eine deutliche Verringerung des Sauerstoffs an der Oberfläche, so dass hier das geringste Verhältnis der Metalle zu Sauerstoff vorlag (Tabelle 14).

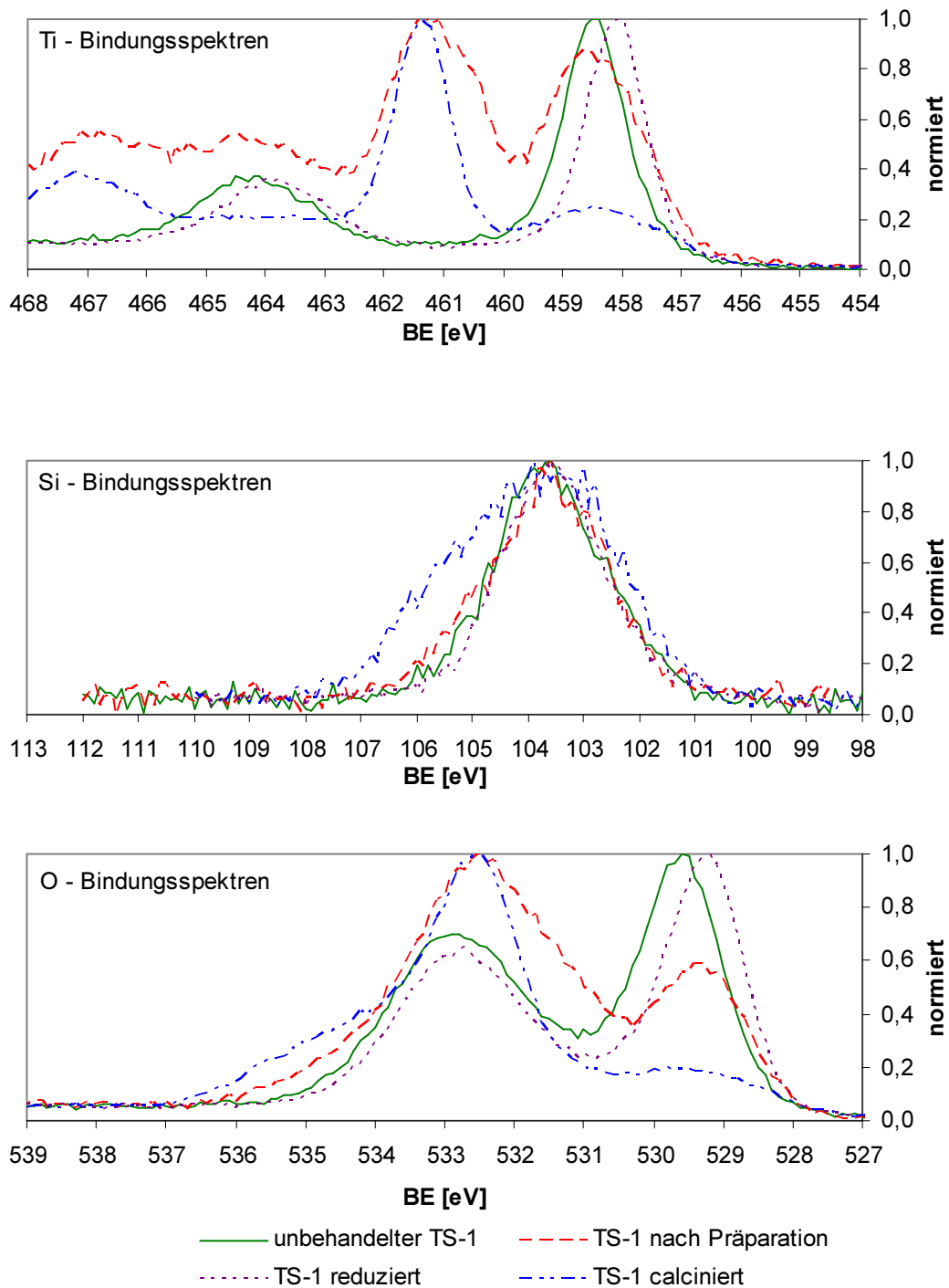


Abbildung 22: XPS-Spektren von TS-1 (ohne Gold) nach verschiedenen Präparationsschritten ohne Precursor: un behandelt, nach Präparation und nach Reduktion bzw. Calcination.

Die stärksten Unterschiede der vier TS-1-Proben zeigen sich bei Ti(IV). Analog der Goldkatalysatoren ergeben sich hier für den un behandelten und den reduzierten Träger die

Peaks bei 458 eV und 464 eV für Ti 2p_{1/2} und Ti 2p_{3/2}. Diese Peaks können jedoch durch Veränderung des Verhältnis von Ti zu Si an der Oberfläche verschoben werden.^[169,170] Dies lässt sich bei dem calcinierten und dem unformierten Träger beobachten, bei denen zusätzlich Peaks bei 461 eV und 467 eV detektiert werden. Das an den Probenoberflächen gemessene Verhältnis von Titan zu Silicium in Tabelle 14 bestätigt dies.

Tabelle 14: XPS-Bestimmung der atomaren Element-Verhältnisse des TS-1 (ohne Gold) nach verschiedenen Behandlungen.

Behandlung	Ti:Si	Ti:O	Si:O
unbehandelter TS-1	0,770	0,182	0,237
Präparation mit TS-1	0,901	0,191	0,212
Präparation + Reduktion	0,718	0,203	0,283
Präparation + Calcination	0,620	0,146	0,236

Auch bei den verschiedenen Goldkatalysatoren spiegelt sich die Formierung in der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche wider, wie in Tabelle 15 gezeigt. So hebt sich der unformierte Katalysator, welcher über die beste Selektivität zu den CLA verfügte, deutlich von den formierten Katalysatoren ab. Im Vergleich zu diesem wurde durch alle Formierungen ein höherer Anteil an Titan im Vergleich zu Silicium und Sauerstoff beobachtet sowie ein höherer Goldanteil an der Oberfläche. Insgesamt muss aber der unformierte Katalysator über einen identischen Goldanteil wie die formierten Katalysatoren verfügen, da diese aus dem unformierten Katalysator durch Formierung hervorgegangen sind. Das Gold muss sich daher bei dem unformierten Katalysator eher in den Poren als an der direkten Oberfläche aufhalten, so dass es bei der XPS-Messung nur in geringem Maße detektiert wird. Somit ist die Verteilung des Goldes auf dem Träger von der Formierung abhängig, was sich mit Beobachtungen von Wan et al.^[159] deckt. Bei dem unformierten Katalysator lässt sich bezogen auf die Metalle des Trägers zudem der höchste Anteil an Sauerstoff messen. Dies würde dafür sprechen, dass analog zu Silberkatalysatoren^[80-83] sich benachbarter Sauerstoff wesentlich auf die katalytischen Eigenschaften des Goldes auswirkt.

Tabelle 15: XPS-Bestimmung der atomaren Element-Verhältnisse des 2Au/TS-1 nach verschiedenen Formierungen.

Behandlung	Ti:Si	Ti:O	Si:O	Au:Si	Au:Ti	Au:O
unformiert (PB15)	0,414	0,103	0,250	0,048	0,115	0,012
reduziert (PB16)	0,625	0,192	0,306	0,183	0,292	0,056
reduziert + calciniert (PB17)	0,644	0,197	0,306	0,167	0,259	0,051
calciniert (PB18)	0,767	0,206	0,268	0,163	0,213	0,044

Zudem beeinflusst die Anwesenheit von Gold auch das Verhältnis von Titan zu Silicium an der Katalysatoroberfläche. So zeigt ein Vergleich der Ti:Si-Verhältnisse in Tabelle 14 und Tabelle 15 einen deutlich kleineren Titananteil an der Katalysatoroberfläche der Goldkatalysatoren, wobei auch dieses Verhältnis abhängig von der Formierung ist. So ist bei dem unformierten Goldkatalysator, welcher die höchsten Ausbeuten an Ziel-CLAs erreicht, das Verhältnis von Titan zu Silicium mit 0,414 am geringsten. Da somit mehr Silicium an der Oberfläche vorhanden ist, lässt sich schließen, dass durch die Si-OH-Gruppen eine höhere Acidität an Oberfläche vorliegt. Somit könnte Gold an den Grenzflächen zwischen Gold und Träger möglicherweise über Au-O gebunden werden und somit Au^+ stabilisiert werden.

Die hohe Ausbeute an Ziel-CLAs, welche mit dem unformierten Goldkatalysator erzielt wurde, kann also mehrere Ursachen haben. Zum einen kann diese auf geladenes Gold zurückgehen, welches neben elementarem Gold vorliegt.^[124-126,159,163] Anhand der Komplexität von Metall/Träger-Katalysatoren muss zum anderen davon ausgegangen werden, dass auch andere Katalysatoreigenschaften wie die Oberflächenzusammensetzung des Trägers, die Verteilung der Goldpartikel auf dem Träger sowie die entsprechende atomare Umgebung der Goldpartikel einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatorperformance haben.^[127]

5.1.3 Isomerisierung mit Rutheniumkatalysatoren

Bei den für erste Tests eingesetzten Rutheniumkatalysatoren handelte es sich zu einem großen Teil um kommerzielle Katalysatoren. Alle Katalysatoren wurden vor der Reaktion mit Wasserstoff vorbehandelt und die Reaktion anschließend unter Inertgas durchgeführt. Eine Reaktionsführung unter direkter Wasserstoffzugabe - wie bei Silber- oder Goldkatalysatoren - wäre hier aufgrund der hohen Hydrieraktivität nicht sinnvoll. Bei den, in den Versuchen 11-14 verwendeten Katalysatoren von Johnson Matthey bzw. Engelhardt, handelte es sich um pyrophore Katalysatoren, welche feucht gelagert werden. Bei diesen Katalysatoren wurde deshalb eine höhere Temperatur bei der Aktivierung gewählt, um sie vor der Reaktion zu trocknen. Die Ergebnisse der Rutheniumkatalysatoren finden sich in Tabelle 16:

Tabelle 16: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Ruthenium-katalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator			T _{Aktivierung}	^a X	^b Isom	^c Hyd	^d S _{Isom}	^e S _{Hyd}	^f S _Z	^g Y _Z
	Träger	Ru-Gehalt	Quelle	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
11	C	5%	Johnson Matthey	165	88	62	26	70	30	17	15
12	C	5%	Johnson Matthey	165	100	0	100	0	100	0	0
13	C	5%	Engelhardt	165	100	0	100	0	100	0	0
14	C	5%	Engelhardt	165	100	0	100	0	100	0	0
15	Al ₂ O ₃	2,4%	Intern ^[65]	100	66	46	20	70	29	39	26
16	Al ₂ O ₃	5%	Intern ^[65]	100	29	14	15	49	51	40	11
17	C	5%	Fluka	100	90	67	23	74	26	21	19
18	Al ₂ O ₃	5%	Fluka	100	28	9	19	32	68	24	7
19	Al ₂ O ₃	10%	Intern ^[171]	100	9	4	5	41	59	27	3
20	SiO ₂	4,2%	Intern ^[171]	100	5	0	5	0	100	0	0

Bedingungen: Vorbehandlung 1 h unter Wasserstoff (100mL/min) bei angegebener Aktivierungstemperatur
 Reaktion mit 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter
 Stickstoff (100mL/min), 800 mg Rutheniumkatalysator.

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Insbesondere die feuchten Rutheniumkatalysatoren (Versuche Nr. 11-14) zeigten eine hohe Aktivität, die sich bis auf eine Ausnahme (Versuch Nr. 11) in vollständigem Umsatz und ausschließlicher Selektivität zu den Hydrierprodukten äußerte. In den Versuchen 12 und 14 überwog von Anfang an die Bildung von Stearinsäure, was diese beiden Katalysatoren als gute Hydrierkatalysatoren auszeichnet, womit sie allerdings für die gewünschte Isomerisierung ungeeignet sind. Die besten Ergebnisse der Katalysatoren mit Aktivkohle als Träger erzielte mit 19% Ausbeute der Katalysator von Fluka (I04).

Im Vergleich zu den Aktivkohlekatalysatoren erreichten die Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren geringere Umsätze, waren dafür aber alle in der Lage, CLAs zu bilden. Das beste Ergebnis (Y_Z = 26%) wurde dabei vom Katalysator 2,4% Ru/Al₂O₃ (Versuch Nr. 15) erzielt, welcher mit 39% die höchste Selektivität zu den Zielprodukten erreichte und zudem mit 66% den höchsten Umsatz der Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren erlangte.

Vor diesem Hintergrund wurden neue Katalysatoren mit Al₂O₃ als Trägermaterial und 1 Ma.% bzw. 2,5 Ma.% Ruthenium präpariert. Katalysatoren mit höherer Rutheniumbeladung konnten nicht präpariert werden, da der Precursor Ru(acac)₃ nicht mehr vollständig vom Träger aufgenommen werden konnte und als Nadeln auf diesem auskristallisierte. Der verwendete Träger (Aluspheres, Sasol Chargen-Nr.: KA363) bestand aus 1 mm großen Kugeln aus Aluminiumoxid (Boehmit). Um den Einfluss von Porendiffusion bei diesem Katalysator zu mindern, wurde er zudem für einen Versuch gemörsert, so dass er als feines

Pulver mit einer Korngröße von unter 63 μm vorlag. Die Ergebnisse aus den so erhaltenen Katalysatoren sind in Tabelle 17 aufgezeigt:

Tabelle 17: Umsatz und Selektivität der präparierten Rutheniumkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
66	1Ru/Al ₂ O ₃ (AK45)	85	70	14	83	17	39	33
67	1Ru/Al ₂ O ₃ <63 μm (AK45)	91	69	22	76	24	12	11
85	2,5Ru/Al ₂ O ₃ (PB41)	84	61	23	72	28	33	28

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator vorbehandelt in Wasserstoff (100mL/min) bei 100°C

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Sowohl mit 1 Ma.% als auch mit 2,5 Ma.% Ruthenium wurden hohe Ausbeuten ($Y_Z > 28\%$) erzielt, welche die zuvor erreichte Ausbeute ($Y_Z = 26\%$) übertrafen. Dies war zum einen auf die hohen Umsätze von ca. 85% zurückzuführen, zum anderen auf die hohen Selektivitäten zu den Ziel-CLAs von 33% bzw. 39%. Durch das Verkleinern der Katalysatorpartikel und damit der Erhöhung des Stofftransports ließ sich der Umsatz von 85% auf 91% steigern. Es wurde weiterhin eine hohe Selektivität zu den CLAs ($S_{\text{Isom}} = 69\%$) erzielt. Die Selektivität zu den Ziel-CLAs sank jedoch von 39% auf 12% ab, wodurch auch die Ausbeute verringert wurde.

5.1.3.1 Einfluss von Wasser auf die Produktselektivität

Einer der für die Isomerisierungsversuche eingesetzten Rutheniumkatalysatoren war ein kommerzieller Katalysator (Engelhard 9025, Nr. I06), welcher aufgrund seiner pyrophoren Eigenschaft mit einem Wasseranteil von 50,78% gelagert wird. Für die Versuche im Batch-Reaktor wurde er vor der Reaktion entsprechend 1 h mit Wasserstoff beladen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass er dabei nicht vollständig getrocknet werden konnte, da das Wasser durch den Rückflusskühler nicht aus dem System entfernt wird und auch in den Reaktor zurücktropfen kann. In ersten Versuchen mit diesem frischen Katalysator (5% Ru auf Aktivkohle) wurden nach 4 h vollständige Umsätze der Linolsäure erzielt. Dabei wurden ausschließlich Hydrierprodukte gebildet, wobei nur geringfügige Mengen an Stearinsäure gebildet wurden (C18:1 zu C18:0 = 8:1). Dies war insofern interessant, da hierdurch ein hoher Anteil an Vaccensäure ($S = 80\%$) gebildet wurde. *trans*-Vaccensäure stellt ebenfalls einen Wertstoff dar, da sie von Säugetieren bei der Verdauung enzymatisch in *cis*-9,*trans*-11-CLA umgewandelt werden kann.^[71-73] Spätere Wiederholungen des Versuchs, mit dem Ziel erneut

den Wertstoff *trans*-Vaccensäure zu bilden, zeigten ebenfalls einen hohen Umsatz ($X = 95\%$). Auch hier wurden nur Hydrierprodukte gebildet. Allerdings unterschied sich das Spektrum der Hydrierprodukte drastisch, da nun größtenteils Stearinsäure nachgewiesen wurde (C18:1 zu C18:0 = 1:11). Es ist davon auszugehen, dass die Erhöhung der Hydrieraktivität des Katalysators auf seine mit der Zeit erfolgte Trocknung zurückzuführen ist. Um dies zu prüfen, wurden in einem neuen Versuch dem Katalysator vor der Beladung mit Wasserstoff einige Tropfen Wasser zugegeben. Dadurch wurde zwar der Umsatz nicht verändert ($X = 95\%$), die Selektivitäten zu den einzelnen Produkten jedoch stark beeinträchtigt. Zum einen wurden nun mit einer Selektivität von 47% CLAs gebildet ($S_Z = 9\%$) und zum anderen überwogen bei den Hydrierprodukten wieder die Monohydrierprodukte (C18:1 zu C18:0 = 2,9:1) mit Vaccensäure ($S = 31\%$) und Ölsäure ($S = 8\%$). Das Potential des Katalysators zu hydrieren konnte durch die Zugabe von Wasser gesenkt und die Selektivität zu den Zielprodukten gesteigert werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Wasser sowohl durch die Kapilarkräfte in die Katalysatorporen gezogen wird und auch als Film auf der Katalysatoroberfläche vorliegt. Da sich das Wasser nun als neue Phase zwischen der Gasphase und dem Katalysator befindet, wird der Stofftransport zum Katalysator verlangsamt und damit die Aufnahme von Wasserstoff bei der Vorbehandlung erschwert. Während der Reaktion führt das niedrigere Angebot an Wasserstoff in der Folge zu einer Abschwächung der Hydrierung zugunsten der Isomerisierung bzw. verringert es die vollständige Hydrierung der Monohydrierprodukte wie Vaccensäure oder Ölsäure zu Stearinsäure.

5.1.3.2 Promotierung der Rutheniumkatalysatoren mit Zinn

Nachdem die Wasserstoffaufnahme des Ru-Katalysators durch Wasserzugabe gedrosselt werden konnte, sollte dies nun auch auf andere Arten erreicht werden. Eine Methode ist dabei die Promotierung mit Zinn.^[97,172-174] Dazu wurde ein kommerzieller Katalysator von Fluka (I04) verwendet, der ebenfalls 5% Ruthenium auf Aktivkohle besitzt, jedoch wasserfrei ist und von den zuvor getesteten Aktivkohlekatalysatoren die besten Ergebnisse erzielt hatte. Wie in Tabelle 18 gezeigt, führte die Zugabe von Zinn (1 Ma.%) bei diesem Katalysator zu einem geringen Rückgang des Umsatzes von 97% auf 91%. Dafür konnte jedoch die Selektivität zu den gewünschten CLAs auf 18% verdoppelt und in Folge die Ausbeute auf 17% erhöht werden. Die Hydrierung der Fettsäuren und die Zusammensetzung der Hydrierprodukte blieb davon weitestgehend unbeeinflusst.

Tabelle 18: Umsatz und Selektivität nach Einsatz von mit Zinn-promotierten Rutheniumkatalysatoren.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
65	5Ru/C (I04)	97	65	31	68	32	9	9
77	5Ru-1Sn/C (PB37)	91	64	26	71	29	18	17

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige *n*-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator vorbehandelt in Wasserstoff (100mL/min) bei 100°C

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

5.1.3.3 SCILL-Katalysatoren basierend auf Rutheniumkatalysatoren

Da sich sowohl Zinn wie Wasser als geeignet erwiesen hatten, um Rutheniumkatalysatoren gezielt zu vergiften und damit die Selektivität zur Isomerisierung zu erhöhen, sollten nun anstatt Wasser ionische Flüssigkeiten verwendet werden. Sie haben den Vorteil, dass sie über keinen messbaren Dampfdruck verfügen.^[175] Sie können also nicht vom Katalysator durch Verdampfung entfernt werden. Zudem waren diese in *n*-Decan unlöslich und können somit auch nicht ausgewaschen werden. Von SCILL-Katalysator (Solid Catalyst with an Ionic Liquid Layer) ist zudem bekannt, dass sie sich gut für den Einsatz von selektiven Hydrierungen eignen.^[175-179] Der bereits für die Promotierung mit Zinn eingesetzte Rutheniumkatalysator (5Ru/C) wurde mit zwei ionischen Flüssigkeiten zu SCILL-Katalysatoren modifiziert. Dabei wurden 20 Ma.% ionische Flüssigkeit im Bezug auf die unbehandelte Katalysatormasse eingesetzt.

Wie schon bei den Versuchen mit Zinn ließen sich die Selektivität sowie die Ausbeute der beiden Ziel-CLAs durch die Modifizierung erhöhen (Tabelle 19). In beiden Fällen führte die Behandlung des Katalysators mit den ionischen Flüssigkeiten zu einer Steigerung der Selektivität zu CLAs (82% bei [BMIM][NTf₂] und 76% bei [BMPL][TFO]). Auch die Selektivität zu den Zielprodukten wurde deutlich erhöht, so dass diese mit einer Ausbeute von 15% bzw. 22% gebildet wurden. Im Vergleich zur Promotierung mit Zinn ist bei [BMIM][NTf₂] jedoch kein Rückgang im Umsatz zu beobachten, so dass auch nach der Modifizierung zum SCILL-Katalysator ein annähernd vollständiger Umsatz der Linolsäure erreicht wurde. Durch den Einsatz der sauren ionischen Flüssigkeit [BMPL][TFO] wurde zwar der Umsatz auf 88% abgesenkt, dafür fand die höchste Steigerung in der Selektivität zu den Ziel-CLAs statt (von 9% auf 25%).

Tabelle 19: Umsatz und Selektivität nach Einsatz des durch ionische Flüssigkeiten zu SCILL-Katalysatoren modifizierten Rutheniumkatalysators.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	^g Y _Z [%]
65	5Ru/C (I04)	97	65	31	68	32	9	9
73	5Ru/C 20[BMIM][NTf ₂] (PB38)	98	80	18	82	18	15	15
84	5Ru/C 20[BMPL][TFO] (PB48)	88	67	21	76	24	25	22

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator vorbehandelt in Wasserstoff (100mL/min) bei 100°C

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Vergleicht man die Reaktionsverläufe der modifizierten Rutheniumkatalysatoren, so lässt sich die Verbesserung der Katalysatorperformance durch die ionischen Flüssigkeiten bzw. die Zinnpromotierung noch deutlicher erkennen. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 24 das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für den 5Ru/C-Katalysator und seine Modifikationen dargestellt.

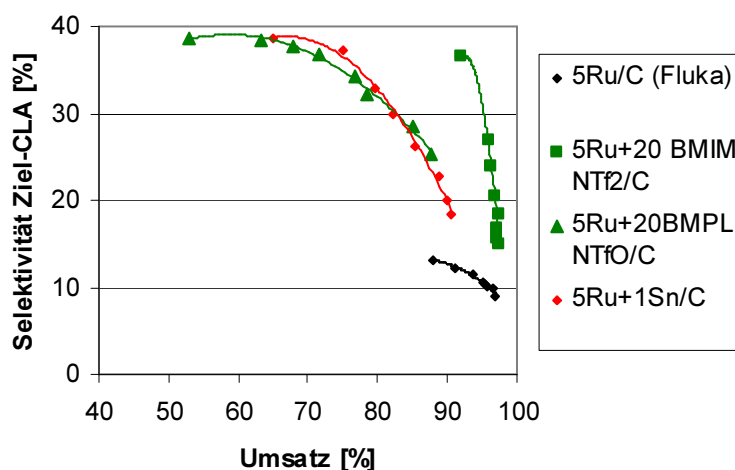


Abbildung 23: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm des 5Ru/C-Katalysators sowie seiner Modifikationen durch Promotierung mit Zinn bzw. Umwandlung in SCILL-Katalysatoren (Die Umsätze wurden von Reaktionszeiten von 15 min bis 4 h gemessen).

Mit 5Ru/C wurden gleich zu Beginn der Reaktion sehr hohe Umsätze erzielt (> 85%), die Selektivität zu den Ziel-CLAs lag jedoch stets unter 15%. Sowohl durch die Promotierung mit Zinn als auch durch die Zugabe von 20% [BMPL][TFO] wurden anfänglich geringere Umsätze erzielt, doch lagen diese bereits nach 15 min Reaktionszeit über 50%. Dafür wurden zu diesem Zeitpunkt Selektivitäten zu den Ziel-CLAs von annähernd 40% erreicht. Am stärksten wirkte sich die Zugabe von 50% [BMIM][NTf₂] aus. Dadurch wurden sowohl

Umsatz als auch Selektivität des unmodifizierten Katalysators zu jeder Zeit deutlich übertroffen. Aufgrund des hohen Umsatzes nach bereits 15 min ($X = 92\%$) könnte die Reaktion hier abgebrochen werden. Dies würde das Einsetzen von Folgereaktionen unterbinden und damit den Abfall der Selektivität, was zu einer Ausbeute von 34% führen würde ($S_Z = 37\%$).

5.1.3.4 Charakterisierung der Rutheniumkatalysatoren

Da in diesem Fall erwartet wurde, dass der Einfluss der Modifizierung auf die Katalysatorperformance von Rutheniumkatalysatoren auf die verringerte chemisorbierte Wasserstoffmenge am Ruthenium durch Zinn und durch die ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen ist,^[176,,180,181] wurden diese Katalysatoren mittels H_2 -Chemisorption untersucht. Dabei wurde als Temperatur 100°C gewählt, da die Katalysatoren für die Isomerisierungsversuche bei dieser Temperatur mit Wasserstoff beladen wurden. Die daraus erhaltenen Chemisorptionsmessungen sind im Anhang angefügt (Kapitel 8.6.3). Wie Tabelle 20 zeigt, konnte sowohl durch die Promotierung mit Zinn als auch durch die Umwandlung zu SCILL-Katalysatoren die vom Katalysator aufgenommene Menge an Wasserstoff deutlich gedrosselt werden. So nahm durch die Zinn-Promotierung der adsorbierte Wasserstoff von $192\text{ }\mu\text{mol}$ pro Gramm Katalysator auf ca. $26\text{ }\mu\text{mol/g}$ ab. Durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten konnte die Menge an adsorbiertem Wasserstoff noch stärker abgesenkt werden. Es wird also weniger Wasserstoff vom Ruthenium aufgenommen und auch die Menge des in der ionischen Flüssigkeit gelösten Wasserstoffs scheint gering zu sein. Dabei konnte bei [BMIM][NTf₂] mit $3,9\text{ }\mu\text{mol/g}$ nur halb soviel Wasserstoff aufgenommen werden wie mit [BMPL][TFO]. Dies könnte erklären, warum mit [BMIM][NTf₂] im Vergleich zu [BMPL][TFO] der Umsatz etwas geringer ausfiel, die Selektivität zu den CLAs jedoch deutlich größer war.

Tabelle 20: Adsorbierter Wasserstoff bei Puls-Chemisorption an den Rutheniumkatalysatoren sowie die daraus berechnete Dispersität und Partikelgröße.

Katalysator	H_2 -Ads. [$\mu\text{mol/g}$]	Dispersität [%]	Partikelgröße [nm]
5Ru/C (I04)	192,0	77,6	1,7
5Ru-1Sn/C (PB37)	25,7	-	-
5Ru/C 20[BMIM][NTf ₂] (PB38)	3,9	-	-
5Ru/C 20[BMPL][TFO] (PB48)	7,6	-	-

Insgesamt bestätigen alle Messungen die Vermutung, dass der Anstieg der Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten auf das geringere Angebot an Wasserstoff zurückzuführen ist. Zinn bzw. ionische Flüssigkeiten blockieren folglich Rutheniumzentren und verhindern damit die Wasserstoffaufnahme.

Unter der Annahme, dass jedes Ruthenium-Oberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbieren kann, lässt sich die Dispersität und die Partikelgröße ausrechnen. Für den unmodifizierten Rutheniumkatalysator ergibt sich daraus eine Dispersität von 78% und eine mittlere Partikelgröße von unter 1,7 nm. Dass bei dem Katalysator sehr kleine Partikelgrößen vorliegen, wurde auch mittels TEM bestätigt (siehe Anhang, Kapitel 8.6.3). Hier zeigten sich Partikelgrößen von unter 1,5 nm. Eine genaue Bestimmung der Partikelgrößenverteilung konnte dadurch jedoch nicht vorgenommen werden. Die Modifizierung mit Zinn blockiert Oberflächenatome des Ruthenium und senkt damit die Dispersität. Die Größe der Rutheniumpartikel sollte durch diesen Vorgang jedoch unverändert bleiben; daher ist in Tabelle 20 keine Angabe möglich.^[182] Dies gilt auch für die mit ionischer Flüssigkeit modifizierten Katalysatoren. Dabei dürfte auch der Anteil an Oberflächenatomen des Rutheniums nicht verändert werden.

Inwiefern bei der Promotierung des Rutheniumkatalysators das Zinn nur reaktive Zentren der Rutheniumpartikel blockiert oder mit Ruthenium Legierungen bildete, wie es z. B. von Nickelkatalysatoren^[182] bekannt ist, kann mittels TEM nicht bestimmt werden. So konnte aufgrund der geringen Menge an Zinn dieses nicht in den TEM-Bildern beobachtet werden. Es lässt sich daher mittels TEM keine Aussage treffen, ob sich Zinn an den Kanten oder den Flächen der Rutheniumpartikel anlagert. Um Erkenntnisse über ein mögliches Vorliegen einer Legierung zu erhalten, wurde eine Probe 1Sn-5Ru/C mittels Mößbauerspektroskopie analysiert. Es zeigte sich dabei eine Isomerieverschiebung von -0,16 mm/s (siehe Anhang, Kapitel 8.6.3). Diese und die Kurvenform deuten darauf hin, dass das Zinn als Sn(IV) vorliegt, was sich durch Luftoxidation der Probe erklären lässt.^[183] Durch den geringen Anteil an Zinn und dem daraus resultierenden schwachen Peak konnte hier jedoch keine Aussage zu möglichen Legierungen getroffen werden.

5.1.4 Weitere Katalysatoren

5.1.4.1 Industrielle Hydrierkatalysatoren / Lindlarkatalysatoren

Ergänzend zu den bisher durchgeführten Experimenten wurden drei industrielle Hydrierkatalysatoren getestet, welche von Johnson-Matthey zur Verfügung gestellt wurden und für die Hydrierung von Fettsäuren verwendet werden. Dabei handelte es sich um Kupferoxid bzw. Nickel auf Siliciumoxid sowie Silber auf Aluminiumoxid. Des Weiteren wurden zwei Lindlar-Katalysatoren eingesetzt, welche zur stereospezifischen Hydrierung von Alkinen genutzt werden. Diese beiden Katalysatoren sowie der Silberkatalysator wurden direkt unter Wasserstoff eingesetzt, während der Kupferoxid- und Nickelkatalysator vor der Reaktion bei 100°C mit Wasserstoff vorbehandelt wurden. Die Reaktion lief unter Stickstoffatmosphäre ab.

Unter diesen Reaktionsbedingungen ergaben sich die in Tabelle 21 aufgelisteten Ergebnisse.

Tabelle 21: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Einsatz verschiedener industrieller Hydrierkatalysatoren (Johnson- Matthey) bzw. Lindlarkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator			^a X	^b Isom	^c Hyd	^d S _{Isom}	^e S _{Hyd}	^f S _Z	^g Y _Z
	Träger	Metallgehalt	Quelle	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
68	SiO ₂	51% CuO	Johnson Matthey	16	14	2	85	15	79	13
69	SiO ₂	25% Ni	Johnson Matthey	96	60	36	62	38	11	11
70	Al ₂ O ₃	3-4% Ag	Johnson Matthey	24	4	20	17	83	14	3
90	CaCO ₃	5% Pd 3,5%Pb	Degussa	99	0	99	0	100	0	0
91	CaCO ₃	5% Pd 3,5%Pb	Intern ^[184]	100	0	100	0	100	0	0

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanolösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff bzw. Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Hierbei zeigte der Kupferkatalysator das beste Ergebnis (Y_Z = 13%). Zwar war der Umsatz mit 16% gering, es wurden jedoch zu 85% Isomerisierungsprodukte gebildet, welche fast vollständig aus den beiden gewünschten CLAs bestanden. Der Katalysator erreichte somit eine außergewöhnlich hohe Selektivität von 79% zu den beiden Zielprodukten. Der Silber- und der Nickelkatalysator erzielten mit 14% bzw. 11% nur geringe Selektivitäten zu den Ziel-CLAs. Die beiden Lindlar-Katalysatoren wiesen beide vollständigen Umsatz auf, wobei sie die Linolsäure vollständig zu Stearinsäure hydrierten. Sie eignen sich somit nicht für die Linolsäure-Isomerisierung.

5.1.4.2 Kupferoxid-Katalysatoren

Bei der Untersuchung verschiedener industrieller Hydrierkatalysatoren hatte sich ein Kupferoxidkatalysator (I03) als hoch selektiv für die Linolsäure-Isomerisierung erwiesen. Aus diesem Grund wurden weitere Katalysatoren mit einem hohen Kupferoxidgehalt getestet. Hierfür wurden zum einen Kupferoxidkatalysatoren mit Zinkoxid als Trägermaterial verwendet: zwei kommerzielle Katalysatoren von Süd-Chemie mit 33% CuO (Muster-Nr. 08-01098, I10) und KataLeuna mit 67% CuO (KataLeuna Nr. Y41716 , I11), welche als zylindrische Katalysatorpellets (3 mm x 3 mm) vorlagen. In den Test wurde außerdem ein von A. Bienholz^[185] präparierter pulverförmiger Katalysator mit einem Kupferoxidgehalt von 50% einbezogen.

Des Weiteren wurden Kupferkatalysatoren mit Siliciumoxid als Träger verwendet: ein pulverförmiger Katalysator mit 20% CuO^[186] und zwei Katalysatoren von KataLeuna, welche zum einen als Pellets (3x3 mm) mit einem CuO-Anteil von 89% (KataLeuna Nr. Y42022, I13) und zum anderen als Exdrudat mit einem CuO-Anteil von 70% (KataLeuna Nr. Y42538, I14) vorlagen.

Alle Katalysatoren wurden für die Versuche analog zu den Rutheniumkatalysatoren eine Stunde lang mit Wasserstoff beladen und die Reaktion unter Inertgas durchgeführt (Tabelle 22).

Tabelle 22: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Einsatz verschiedener Kupferoxidkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator			T _{Aktivierung}	^a X	^b Isom	^c Hyd	^d S _{Isom}	^e S _{Hyd}	^f S _Z	^g Y _Z
	Träger	CuO-Gehalt	Quelle	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
100	ZnO	50%	Intern ^[185]	100	7	3	4	42	58	27	2
101	ZnO	33%	Süd-Chemie	100	9	7	2	74	26	60	6
102	ZnO	67,3%	KataLeuna	100	9	6	3	69	31	39	4
103	SiO ₂	20%	Intern ^[186]	100	2	1	1	51	49	33	0
104	SiO ₂	89%	KataLeuna	100	1	1	1	40	60	26	0
105	SiO ₂	70%	KataLeuna	100	5	2	2	47	53	38	2
108	SiO ₂	70%	KataLeuna	165°C	48	27	21	57	43	16	8
110	ZnO	67,3%	KataLeuna	165°C	24	16	8	66	34	35	8

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aTemperatur bei Wasserstoffbeladung, ^bUmsatz in Molprozent, ^cAnteil aller CLAs am Umsatz, ^dAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz, ^eSelektivität der Isomerisierung, ^fSelektivität der Hydrierung, ^gSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^hAusbeute an Zielprodukten.

Insgesamt zeigten alle Katalysatoren nur geringe Umsätze, wobei die Zinkoxid-geträgerten Katalysatoren mit 9% bzw. 7% aktiver waren. Dabei überwog bei beiden kommerziellen

Katalysatoren die Bildung der Isomerisierungsprodukte, von denen die beiden Ziel-CLAs den größten Teil bildeten. Vor allem der Katalysator von Süd-Chemie erzielte mit 60% eine gute Selektivität zu den Ziel-CLAs. Dennoch war keiner der Katalysatoren in der Lage die hohe Selektivität ($S_Z = 79\%$) des zuvor getesteten Katalysators von Johnson Matthey (51% CuO/SiO₂, I03) zu erreichen.

Bei allen drei Siliciumoxid-geträgerten Katalysatoren konnten kaum Umsätze an Linolsäure gemessen werden. Zudem zeigten die Proben aus der Reaktionslösung bei den Siliciumoxid-geträgerten Katalysatoren (Versuche Nr. 103-104) eine leicht grünliche Verfärbung, was auf eine Verunreinigung der Probe mit Kupfer und damit einen Austrag hindeutet.

Dass bei allen Katalysatoren sowohl die Isomerisierung als auch die Hydrierung der Linolsäure nur in geringstem Maß stattfanden, deutet darauf hin, dass während der Vorbehandlung nur geringe Wasserstoffmengen aufgenommen worden waren und somit zu wenig Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurde der Katalysator mit 70% CuO auf SiO₂ (KataLeuna) und 67,3% CuO auf ZnO (KataLeuna) in einem zweiten Versuch (Nr. 108 und 110) bei 165°C mit Wasserstoff vor der Reaktion beladen, da die Adsorption von Wasserstoff an Kupfer mit steigender Temperatur zunimmt.^[187]

Hierdurch konnte der Umsatz auf 48% bzw. 24% gesteigert werden. Dabei überwog die Bildung von Isomerisierungsprodukten mit einer Selektivität von 57% bzw. 66%. Insgesamt konnte somit die Ausbeute an den Ziel-CLAs durch die veränderte Vorbehandlung für beide Katalysatoren auf 8% erhöht werden. Dies war jedoch ausschließlich auf die Umsatzerhöhung zurückzuführen, da sich die Selektivität zu den Ziel-CLAs von 38% auf 16% (70% CuO/SiO₂) bzw. von 39% auf 35% (67% CuO/ZnO) verringerte.

Neben der Umsatzerhöhung und den daraus resultierenden Selektivitätsänderungen, konnte durch die erhöhte Vorbehandlungstemperatur bei dem Siliciumoxid-geträgerten Katalysator keine Verfärbung der Reaktionslösung mehr beobachtet werden, so dass alle Proben als klare farblose Flüssigkeit vorlagen. Obwohl Kupfer - wie Silber und Gold - zu den Metallen der 1. Nebengruppe zählt, ist in direkter Gegenwart von Wasserstoff der Einsatz von Kupferkatalysatoren für die Linolsäure-Isomerisierung nicht möglich. Dies liegt daran, dass Kupferkatalysatoren gute Hydrierkatalysatoren darstellen, weswegen sie seit langem für die Fettsäurehärtung eingesetzt werden.^[188-193]

5.1.5 Vergleich der Batch-Ergebnisse von Ag-, Au- und Ru-Katalysatoren

Abschließend lassen sich nun alle im Batch-Reaktor erzielten Ergebnisse der einzelnen Metall/Träger-Katalysatoren miteinander vergleichen. Hierzu sind in Tabelle 23 jeweils die Ergebnisse der Katalysatoren dargestellt, welche nach 4 h Reaktionszeit die höchste Ausbeute an den Ziel-CLAs erreichten. Dabei wurden außer bei dem Gold- und dem Silberkatalysator die Versuche unter Stickstoff durchgeführt.

Das insgesamt beste Ergebnis im Bezug auf die Ausbeute (34%) wurde dabei mit dem Silberkatalysator erzielt. Dieses ist jedoch nahezu identisch mit dem Ergebnis des Rutheniumkatalysators ($Y_Z = 33\%$), wobei auch der Umsatz und die Selektivität zu den Ziel-CLAs annähernd gleich sind ($X \approx 85\%$, $S_Z \approx 40\%$). Der unformierte Goldkatalysator erzielt mit 43% einen geringen Umsatz, verfügt dafür jedoch mit 44% über eine hohe Selektivität zu den Ziel-CLAs. Er liefert dadurch eine Ausbeute von 19% und liegt damit im Bereich der kommerziellen modifizierten Rutheniumkatalysatoren. Die modifizierten Rutheniumkatalysatoren erreichten zwar mit etwa 90% die höchsten Umsätze, die Selektivität lag nach 4 h Reaktionszeit jedoch nur noch bei 18% bis 25%. Dies liegt auch daran, dass hier schon zu Beginn der Reaktion in den ersten 15 min ein fast vollständiger Umsatz mit einer sehr hohen Selektivität zu den Ziel-CLAs ($\sim 36\%$) vorliegt, so dass man auch mit dem Ruthenium-SCILL-Katalysator eine Ausbeute von 34% erzielen könnte, wenn man die Folgereaktion verhindert. Den geringsten Umsatz (16%) und in Folge auch die geringste Ausbeute an den Ziel-CLAs (13%) erzielte der Kupferoxidkatalysator. Bei diesem lag dafür die Selektivität zu den Ziel-CLAs (78%) mit Abstand am höchsten.

Tabelle 23: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung der jeweiligen Metallkatalysatoren mit höchster Ausbeute nach 4 h Reaktionszeit.

Nr.	Katalysator	^a X [%]	^b S _{Isom} [%]	^c S _{Hyd} [%]	^d S _Z [%]	^e Y _Z [%]
21	9Ag/SiO ₂ (PB01)	82	65	35	41	34
114	2Au/TS-1 (PB15)	43	78	22	44	19
68	51CuO/SiO ₂ (I03)	16	85	15	79	13
66	1Ru/Al ₂ O ₃ (AK45)	85	83	17	39	33
77	5Ru-1Sn/C (PB37)	91	71	29	18	17
84	5Ru/C 20[BMPL][TFO] (PB48)	88	76	24	25	22

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter H₂ bzw. N₂ (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bSelektivität der Isomerisierung, ^cSelektivität der Hydrierung, ^dSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^eAusbeute an den Zielprodukten *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Insgesamt ist ein direkter Vergleich zwischen den Katalysatoren jedoch nur bedingt sinnvoll, da diese unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Vorbehandlung bzw. direkte und indirekte Wasserstoffzuführung) eingesetzt wurden und sich auch als Katalysatoren stark voneinander unterscheiden z. B. durch Metallgehalt, Trägermaterial, Formierung und Modifikation.

5.2 Isomerisierung von Linolsäure im Trickle-Bed-Reaktor

Da sowohl Silber- als auch Goldkatalysatoren in der Lage waren, direkt unter Wasserstoff Linolsäure zu isomerisieren, wären sie prinzipiell geeignet, unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen eingesetzt zu werden. Besonders gilt dies für Silberkatalysatoren, da diese in den vorausgegangenen Versuchen deutlich höhere Ausbeuten an den *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA erzielten als Goldkatalysatoren. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der kontinuierlichen Linolsäure-Isomerisierung mit einem Silberkatalysator im Trickle-Bed-Reaktor behandelt. Dabei wurden verschiedene Betriebsparameter variiert.

Für die Versuche im Trickle-Bed-Reaktor wurde der Katalysator analog präpariert, allerdings mit einer größeren Partikelgröße der Katalysatorkörner (0,8 – 1,2 mm statt 0,2 – 0,5 mm), um einen geringeren Strömungswiderstand zu erhalten und damit einem Druckanstieg im Reaktor vorzubeugen. Bevor jedoch der Katalysator für die Versuche im Trickle-Bed-Reaktor verwendet wurde, wurde die Aktivität des Katalysators im Batch-Reaktor überprüft, da aufgrund der größeren Partikelgröße (0,8 – 1,2 mm statt 0,2 – 0,5 mm) und der Präparation einer größeren Katalysatormenge mit Abweichungen in der Katalysatorperformance zu rechnen war. Hierzu wurde der Katalysator unter gleichen Bedingungen wie die bereits untersuchten Silberkatalysatoren getestet. Dabei zeigte sich, dass der Umsatz und auch die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten unter den Werten eines vergleichbaren Katalysators lagen (Tabelle 24).

Tabelle 24: Umsatz und Selektivitäten beim Einsatz des Trickle-Bed-Katalysators (PB10) im Batch-Reaktor.

9Ag/SiO₂ Präpariert für:	Partikel- größe	^aX [%]	^bIsom [%]	^cHyd [%]	^dS_{Isom} [%]	^eS_{Hyd} [%]	^fS_Z [%]	^gY_Z [%]
Trickle-Bed-Reaktor (PB10)	0,8-1,2 mm	63	17	47	26	74	17	11
Batch-Reaktor (PB01)	0,2-0,5 mm	82	53	29	65	35	41	34

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) bei 165°C über 4 h unter Wasserstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute an Zielprodukten.

Es resultierte folglich auch eine geringere Ausbeute an den gewünschten CLAs. Dieses Verhalten ist nicht über die Porendiffusion durch die vergleichsweise größeren Katalysatorpartikel erklärbar. So zeigten Untersuchungen von M. Kreich^[65] keine Unterschiede der Katalysatorperformance durch die Katalysatorpartikelgröße. Auch eigene Untersuchungen an Silberkatalysatoren mit Partikelgrößen zwischen 0,2 und 1,25 μm wiesen annähernd identische Umsatzverläufe auf und können daher die Unterschiede nicht erklären.

Betrachtet man die Partikelverteilung (Abbildung 24) des für den Trickle-Bed-Reaktor präparierten Katalysators, so ist diese recht breit, wie bereits bei den vorhergegangenen Silberkatalysatoren beobachtet. Die mittlere Partikelgröße liegt jedoch mit ca. 7 nm unter den zuvor gemessenen mittleren Partikelgrößen von 10 bis 14 nm. Geht man von einer Wasserstoffadsorption an den Ecken und Kanten der Silberpartikel^[94,95] aus, so müsste dieser Katalysator durch seine kleineren Partikel und dem daraus resultierenden größeren Verhältnis von Ecken- und Kantenatomen zur Gesamtatomanzahl^[194] besser in der Lage sein Wasserstoff aufzunehmen. Dies wurde auch durch H_2 -Chemisorptionsmessungen bestätigt, welche im Anhang angefügt sind. So war der im Trickle-Bed-Reaktor eingesetzte Katalysator bei RT in der Lage 0,736 $\mu\text{mol H}_2$ pro Gramm Katalysator zu adsorbieren, was die für den Batch-Reaktor präparierten Katalysatoren übertraf (PB01 = 0,515 $\mu\text{mol/g}$, PB02 = 0,258 μmol). Die Bildung von Hydrierprodukten kann dadurch mit diesem Katalysator bevorzugt werden.

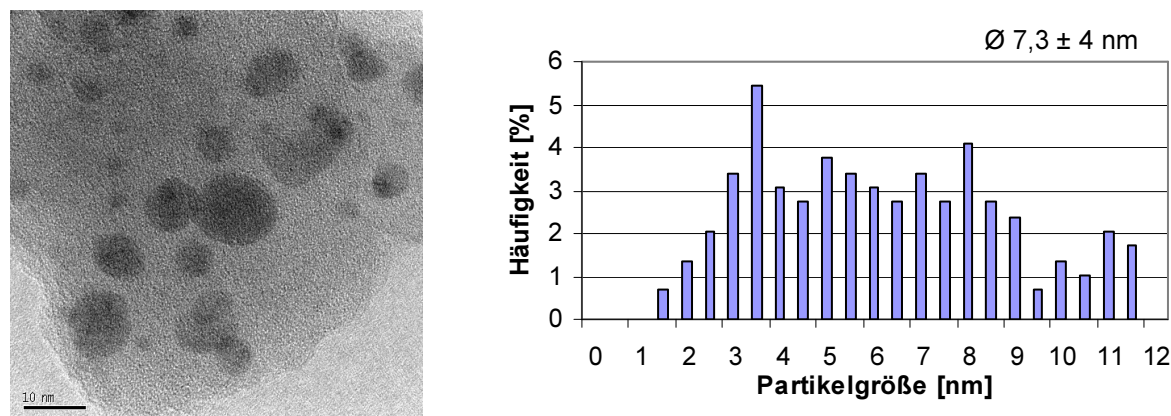


Abbildung 24: TEM-Bild und Partikelgrößenverteilung des im Trickle-Bed-Reaktors eingesetzten Silberkatalysators 9Ag/SiO₂ (PB10).

5.2.1 Einfluss der Betriebsparameter

Nach dem Testen des Silberkatalysators im Batch-Reaktor ergab der erste Versuchslauf in der Trickle-Bed-Anlage, dass der Katalysator auch hier einen Teil der Fettsäuren adsorbiert. Dies

wirkte sich bei den Trickle-Bed-Versuchen durch die hohe Katalysatormenge drastisch aus. So konnten beim Anfahren der Trickle-Bed-Anlage hinter dem Reaktor erst keine und später nur geringe Mengen an Fettsäuren beobachtet werden. Erst nach etwa 21 Stunden mit 1 mL/min Linolsäurelösung wurden Konzentrationen an Fettsäuren gemessen, die der Konzentration des Feedstroms (0,01 mol/L) entsprachen. Da der Katalysator bis dahin mit ca. 1 L Lösung (0,01 mol/L Linolsäure) durchströmt wurde, absorbierte er ca. 2,8 g Linolsäure (0,01 mol). Vor einer Versuchsdurchführung mit einem neuen Katalysator musste die Trickle-Bed-Anlage 24 h unter den Betriebsbedingungen mit Linolsäurelösung gespült werden.

Für die Trickle-Bed-Versuche wurde angestrebt, die Betriebsbedingungen der Glasapparatur soweit wie möglich auf den Trickle-Bed-Reaktor zu übertragen. Dafür wurde der Tank zu Beginn mit 0,01 mol/L Linolsäurelösung (Lösungsmittel: *n*-Decan) und der Reaktor mit 16,5 g (40 mL) 9Ag/SiO₂ gefüllt. Im Reaktor wurde eine Betriebstemperatur von 165°C und ein Betriebsdruck von 6 bar eingestellt. Als Fördermengen wurde 1 mL/min für die Linolsäurelösung und 50 nL/h Gas (20 nL/h Wasserstoff und 30 nL/h Argon) in den Reaktor zudosiert. Ausgehend von diesen Bedingungen wurden im Anschluss einzelne Parameter variiert.

5.2.1.1 Einfluss der Gaszusammensetzung

Erste Versuche unter den zu Beginn gewählten Bedingungen zeigten, dass diese für die Produktion von CLAs noch nicht geeignet waren und entsprechend optimiert werden mussten. So war der Anteil an Wasserstoff im Gasfeed mit 20 nL/h zu hoch, was die Hydrierung der Fettsäuren begünstigte. Dies erklärt sich dadurch, dass im Glasreaktor der Wasserstoff in die Lösung eingeleitet wurde, so dass nur der in *n*-Decan gelöste Wasserstoff durch Diffusion zum Katalysator gelangen konnte. Beim Trickle-Bed-Reaktor wird der Gasstrom jedoch durch das gesamte Katalysatorbett geleitet, so dass hier ein sehr viel intensiverer Kontakt zwischen Katalysator und Wasserstoff auftritt und der Wasserstoff somit leichter aufgenommen wird.

Wie sich in Tabelle 25 zeigt, konnte unter diesen Bedingungen 90% Linolsäure umgesetzt werden, wobei ausschließlich Hydrierprodukte (<97%) entstanden. Dabei überwog die Bildung von Monohydrierprodukten ($S_{\text{Ölsäure}} = 12\%$, $S_{\text{Vaccensäure}} = 80\%$). Es wurde folglich versucht, bei ansonsten gleich bleibenden Betriebsbedingungen, die kleinstmögliche Menge an Wasserstoff zuzuführen. Diese lag bei 1,5 nL/h bzw. mit dem zweiten MFC bei 0,1 nL/h.

Der Gesamtgasstrom wurde dabei konstant gehalten, indem Argon so zudosiert wurde, dass sich ein Volumenstrom des Gasgemischs von 50 nL/h ergab.

Tabelle 25: Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Wasserstoffströmen ($T = 165^\circ\text{C}$, $p = 3$ bar, 1 mL/min 0,01 M Linolsäurelösung und 50 nL/h Gas, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO₂).

Gasstrom H ₂	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _{c9t11} [%]	S _{t10c12} [%]	^g Y _Z [%]
V(H ₂) = 20 L/h	90 ± 1	0	87 ± 3	0	97 ± 3	0	0	0	0
V(H ₂) = 1,5 L/h	95 ± 0	18 ± 1	77 ± 1	19 ± 1	81 ± 1	8 ± 1	4 ± 0	4 ± 0	7 ± 1
V(H ₂) = 0,1 L/h	65 ± 4	43 ± 17	23 ± 15	65 ± 25	35 ± 25	31 ± 12	17 ± 7	14 ± 5	20 ± 8

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Durch Verringern des Wasserstoffanteils im Feed konnten nun CLAs gebildet werden. Dabei wurde mit 1,5 nL/h Wasserstoff bei fast vollständigem Umsatz (95%) eine Selektivität von 19% zu den Isomerisierungsprodukten ($S_Z = 8\%$) erreicht und somit eine Ausbeute von 7% erzielt. Diese Ausbeute konnte mit 20% bei 0,1 nL/h Wasserstoff noch übertroffen werden. Hier sank durch den geringeren Wasserstoffstrom zwar der Umsatz auf 65% ab, die Selektivität zu den gewünschten CLAs stieg jedoch auf 31% an. Somit sind Silberkatalysatoren auch unter kontinuierlichen Bedingungen gut für die Linolsäure-Isomerisierung geeignet.

Nachdem der Silberkatalysator bei verminderten Wasserstoffströmen durchaus in der Lage war CLAs zu bilden, sollte auch geprüft werden, ob dies über längere Betriebszeiten möglich ist und sich der Katalysator als langzeitstabil erweist. Gegen Ende des Versuchs bei 1,5 nL/h wurde daher die Trickle-Bed-Anlage auf die Startbedingungen zurückgestellt. Als Ausgangsbedingungen wurden folgende Parameter gewählt: $T = 165^\circ\text{C}$, $p = 3$ bar, 1 mL/min 0,01 M Linolsäurelösung 1,5 nL/h H₂ und 48,5 nL/h Ar.

In Tabelle 26 sind die Messergebnisse zu zwei Betriebszeiten (ca. 70 h und 270 h) dargestellt. Der Versuch zeigte eine Abnahme des Umsatzes mit der Zeit. Dafür ließ sich bei den Selektivitäten ein deutlicher Anstieg bei allen CLAs und damit auch den Ziel-CLAs verzeichnen. Insgesamt konnte die Ausbeute an den Ziel-CLAs auf 15% verdoppelt werden. Das Abnehmen des Umsatzes bei gleichzeitiger Steigerung der Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten deutet darauf hin, dass der Katalysator nach längeren Betriebszeiten weniger Wasserstoff aufnimmt und somit deaktiviert.

Tabelle 26: Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Betriebszeiten ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $P = 3 \text{ bar}$, 1 mL/min , $1,5 \text{ nL/h H}_2$ und $48,5 \text{ nL/h Ar}$, Katalysator: $16,5 \text{ g 9Ag/SiO}_2$).

Betriebszeit	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _(c9t11) [%]	S _(t10c12) [%]	^g Y _Z [%]
t ~ 70 h	95 ± 0	18 ± 1	77 ± 1	19 ± 1	81 ± 1	8 ± 1	4 ± 0	4 ± 0	7 ± 1
t ~ 270 h	51 ± 0	33 ± 0	19 ± 0	64 ± 1	36 ± 1	29 ± 1	16 ± 0	13 ± 0	15 ± 1

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Da bereits bei der Inbetriebnahme des Trickle-Bed-Reaktors eine starke Adsorption von Linolsäure am Katalysator beobachtet wurde, ist es durchaus denkbar, dass sich auf dem Katalysator über die Zeit weitere Fettsäuren oder auch Verunreinigungen ablagern und so die Chemisorption von Wasserstoff reduzieren. So ist auch aus Recyclingversuchen^[65] mit Silberkatalysatoren im Batch-Reaktor bekannt, dass diese bei einem erneuten Einsetzen ebenfalls geringere Umsätze aufweisen, wobei kein Rückgang der Selektivität zu den CLAs beobachtet wurde. Hierbei wurde schon nach dem dritten Recycling eine Stationarität der Ergebnisse erzielt.

5.2.1.2 Einfluss der Linolsäurekonzentration

Neben dem Absenken des Wasserstoffstroms ist eine Erhöhung der Linolsäurekonzentration eine weitere Möglichkeit, das Verhältnis von Wasserstoff zu Linolsäure zu senken und damit die Isomerisierung zu fördern. Zudem kann eine Steigerung der Linolsäurekonzentration höhere Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglichen.

Für diesen Versuch wurde nun 0,1 molare Linolsäurelösung verwendet. Der Reaktor wurde dabei bei einer Temperatur von 165°C und 3 bar betrieben. Als Stoffströme wurden 1 mL/min Lösung, $1,5 \text{ nL/h}$ Wasserstoff und $48,5 \text{ nL/h}$ Argon eingestellt.

Durch die Erhöhung der Linolsäurekonzentration um das 10-fache ließ sich mit 11% nur noch ein geringer Umsatz beobachten (Tabelle 27). Dafür wurden größtenteils CLAs gebildet, so dass die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten mit 74% sehr gut ausfiel und die Selektivität zu den Ziel-CLAs 42% betrug. Dies führte aufgrund des geringen Umsatzes zu einer Ausbeute von 4%. Durch die höhere Konzentration konnte jedoch im Vergleich zur 0,01 M Lösung ($2,5 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$) eine ca. 6-mal größere Raum-Zeit-Ausbeute von $114,5 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ erreicht werden.

Tabelle 27: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,1 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei Wasserstoffströmen von 1 nL/h bzw. 20 nL/h ($T = 165^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar, 50 nL/h Gas, 1 mL/min *n*-Decanolösung, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO₂).

Gasstrom H ₂	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _{c9t11} [%]	S _{t10c12} [%]	^g Y _Z [%]
1,5 nL/h H ₂	11 ± 1	8 ± 1	3 ± 0	74 ± 2	26 ± 1	42 ± 1	23 ± 1	19 ± 1	4 ± 1
20 nL/h H ₂ (TOS = 81 h)	15	6	9	40	60	22	12	10	3

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Durch eine Erhöhung der Wasserstoffzufuhr wurde versucht, den niedrigen Umsatz zu steigern. Dafür wurde nach ca. 57 h der Wasserstoffanteil auf 20 nL/h erhöht. Wie in Abbildung 25 anhand der Konzentrationsverläufe der einzelnen Produkte gezeigt, ließ sich der Umsatz auf diese Weise erhöhen, nicht jedoch der Anteil an CLAs. So war ausschließlich eine Zunahme von Hydrierprodukten zu beobachten, insbesondere von Ölsäure. Die Konzentrationsverläufe der CLAs wurden durch den zusätzlichen Wasserstoff leicht abgesenkt und nahmen anschließend über die Deaktivierung linear ab. Entsprechend konnte zwar der Umsatz, nicht jedoch die Ausbeute gesteigert werden, wie in Tabelle 27 (nach 81 Betriebsstunden) gezeigt.

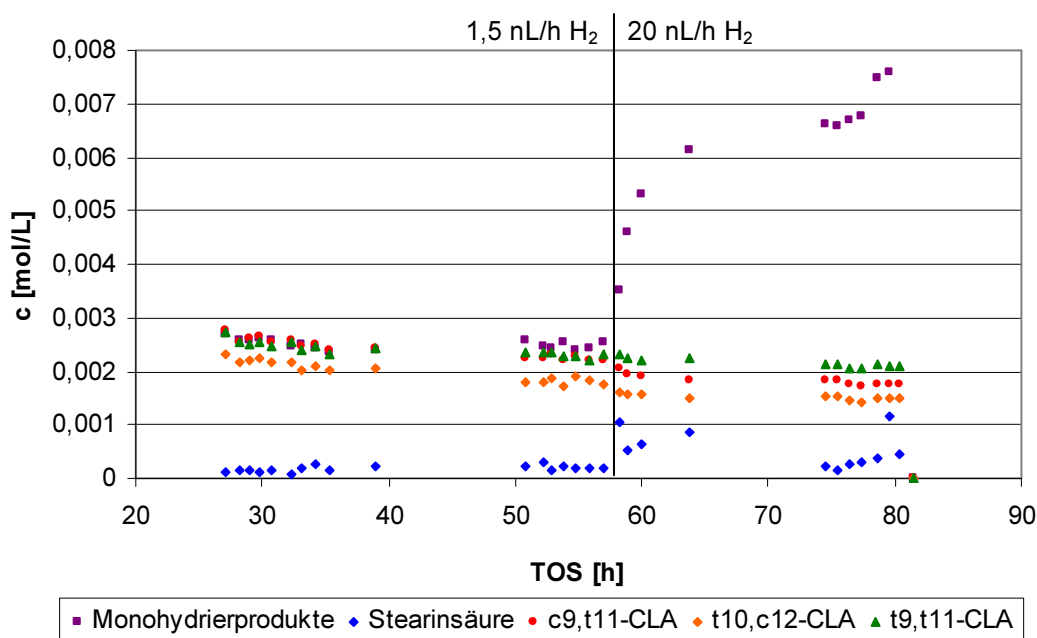


Abbildung 25: Konzentrationsverlauf der Produkte beim Umsatz einer 0,1 molaren Linolsäurelösung bei Wasserstoffströmen von 1 nL/h bzw. 20 nL/h ($T = 165^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar, 50 nL/h Gas, 1 mL/min *n*-Decanolösung).

5.2.1.3 Einfluss der Fließgeschwindigkeit der Linolsäurelösung

Als dritte Möglichkeit zur Veränderung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Linolsäure bietet sich eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit an, mit dem Vorteil, dass die Verweilzeit der Produkte im Reaktor verkürzt wird.^[136] Dadurch könnte auch die Selektivität zu *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA erhöht werden, da es sich bei diesen um Zwischenprodukte handelt, wie bereits im Batch-Reaktor durchgeführte Versuche gezeigt haben. Somit besteht auch hier die Möglichkeit einer Vergrößerung der Raum-Zeit-Ausbeute. Hierzu wurden die Fließgeschwindigkeiten bei 165°C, 3 bar sowie 1,5 nL/h Wasserstoff zwischen 1 und 4 mL/min variiert.

Wie sich in Tabelle 28 erkennen lässt, führte die Verdopplung der Fließgeschwindigkeit von 1 mL/min auf 2 mL/min und die damit verbundene halbierte Reaktionszeit (ca. 15 min^[136]) zu einem Rückgang des Umsatzes um 39%. Die Selektivität zu allen Isomerisierungsprodukten konnte dagegen deutlich gesteigert werden, wobei die beiden Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA etwa die Hälfte der CLAs ausmachten. Eine weitere Verdopplung der Fließgeschwindigkeit wirkte sich nur noch geringfügig auf den Umsatz und die Selektivität zu den Ziel-CLAs aus.

Tabelle 28: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 M Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten der Linolsäurelösung (T = 165°C, P = 3 bar, 1,5 nL/h H₂ und 48,5 nL/h Ar, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO₂).

Volumenstrom	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _{c9t11} [%]	S _{t10c12} [%]	^g Y _Z [%]
V = 1 mL/min	95 ± 0	18 ± 1	77 ± 1	19 ± 1	81 ± 1	8 ± 1	4 ± 0	4 ± 0	7 ± 1
V = 2 mL/min	56 ± 4	38 ± 2	18 ± 2	68 ± 2	32 ± 2	36 ± 1	20 ± 1	17 ± 1	20 ± 1
V = 4 mL/min	52 ± 11	35 ± 3	18 ± 10	68 ± 11	32 ± 11	40 ± 11	22 ± 6	18 ± 5	20 ± 3

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Durch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit von 1 mL/min auf 4 mL/min konnte die Selektivität auf das 5-fache (40%) gesteigert werden. Dies führte trotz Halbierung des Umsatzes zu einer Steigerung der Ausbeute von 7% auf 20%. Da bei der Verdopplung der Fließgeschwindigkeit von 2 mL/min auf 4 mL/min die Ausbeute an CLAs konstant bleibt, führt dies zu einer Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute von 14,5 μmol/(g_{Kat}·h) auf 29,1 μmol/(g_{Kat}·h). Insgesamt wurde die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Erhöhung von 1 mL/min (2,5 μmol/(g_{Kat}·h)) auf 4 mL/min (29,1 μmol/(g_{Kat}·h)) um den Faktor 11 gesteigert.

5.2.1.4 Einfluss der Betriebstemperatur

Wie sich bei den Versuchen im Batch-Reaktor gezeigt hatte, konnte das Maximum des Selektivitätsverlaufs der Ziel-CLAs durch ein Absenken der Temperatur erhöht werden, wobei der Umsatz abnahm. Daher sollte der Einfluss der Betriebstemperatur auf Umsatz und Selektivitäten bei Trickle-Bed-Versuchen untersucht werden. Neben der bisher getesteten Temperatur von 165°C wurde nun die Reaktortemperatur auf 140°C bzw. 120°C eingestellt. Die Versuche wurden bei einem Wasserstoffstrom von 1,5 nL/h sowie 48,5 nL/h Argon bei 3 bar durchgeführt.

Durch das Absenken der Temperatur ließ sich ein deutlicher Rückgang des Umsatzes beobachten (Tabelle 29). So wurden bei 140°C noch 24% der Linolsäure umgewandelt, bei 120°C wurden noch 8% umgesetzt. Dies war wesentlich weniger als der bei 165°C erzielte Umsatz von ca. 93%. Auf der anderen Seite stieg jedoch die Selektivität für die Isomerisierung mit sinkendem Umsatz stark an. So lag die Selektivität zu CLAs bei 165°C bei 22%, während sie bei 120°C 68% erzielt. Dabei war auch bemerkenswert, dass sich mit sinkendem Umsatz die Anteile der einzelnen CLAs an der CLA-Gesamtmenge ändern. So ist eine Zunahme in der Selektivität zu den beiden Zielprodukten *cis*-9,*trans*-11-CLA und *trans*-10,*cis*-12-CLA zu beobachten. Diese machten bei 165°C mit einer Selektivität von 11% die Hälfte der CLAs aus. Bei 120°C stellten sie mit einer Selektivität von 59% den Hauptanteil der CLAs dar (87% aller gebildeten CLAs). Somit verschiebt sich auch das Verhältnis zur unerwünschten *trans*-9,*trans*-11-CLA mit sinkendem Umsatz deutlich zu Gunsten der Zielprodukte. Durch den starken Umsatzrückgang nimmt die Ausbeute an Ziel-CLAs mit sinkender Temperatur ab.

Tabelle 29: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 M Linolsäurelösung (1 mL/min) im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen (P = 3 bar, 1,5 nL/h H₂ und 48,5 nL/h Ar, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO₂).

Temperatur	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _{c9t11} [%]	S _{t10c12} [%]	^g Y _Z [%]
T = 165°C	93 ± 1	20 ± 1	58 ± 2	22 ± 1	62 ± 1	11 ± 0	6 ± 0	5 ± 0	10 ± 0
T = 140°C	24 ± 2	12 ± 5	12 ± 3	49 ± 16	51 ± 16	35 ± 12	18 ± 6	17 ± 6	8 ± 3
T = 120°C	8 ± 0	5 ± 0	2 ± 1	68 ± 6	32 ± 6	59 ± 3	29 ± 2	30 ± 2	5 ± 0

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA, ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

5.2.1.5 Einfluss des Betriebsdrucks

Da bei einigen Versuchen im Trickle-Bed-Reaktor ein hoher Anteil an C18:1-Fettsäuren in der Produktmischung erzielt wurde, worunter sich auch das Wertprodukt *trans*-Vaccensäure befand, sollte untersucht werden, inwiefern sich der Druck auf die Bildung der unterschiedlichen Hydrierprodukte auswirkt. Wie zu erwarten, zeigte sich für Druck über 6 bar eine Abnahme der Selektivität zu den CLAs und damit eine Zunahme der Hydrierprodukte (Tabelle 30). Daraus resultierte eine Abnahme der Ausbeute an den beiden Ziel-CLAs. Durch die Erhöhung des Druckes von 6 bar auf 20 bar ließ sich eine Zunahme der C18:1-Fettsäuren ($S = 98\%$) beobachten, insbesondere im Bereich der Vaccensäurepeaks ($S \approx 89$). Durch die Druckerhöhung kam es allerdings nicht zu einer Steigerung der Stearinsäurebildung. Diese kam nur in geringen Mengen vor und nahm von 25 mg pro g Fettsäure auf 6 mg ab. Der Anteil an Ölsäure war bei beiden Messungen identisch (82 -84 mg pro g Fettsäure).

Tabelle 30: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Drücken.

Druck	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _(c9t11) [%]	S _(t10c12) [%]	^g Y _Z [%]
6 bar	95 ± 3	11 ± 6	83 ± 8	12 ± 6	88 ± 6	4 ± 3	2 ± 2	2 ± 2	4 ± 3
20 bar	97 ± 1	2 ± 1	95 ± 2	2 ± 1	98 ± 1	1 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 0

Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige *n*-Decanlösung (1 mL/min) bei 165°C, 1,5 L/h Wasserstoff und 48,5 L/h Wasserstoff, 16,5 g Katalysator mit 9% Silber auf SiO₂

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA, ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Anhand der Gaschromatogramme ließen sich keine Änderungen bei den weiteren C18:1-Fettsäuren erkennen. Mit Silberkatalysatoren dominiert folglich auch unter Druck die Bildung von einfach ungesättigten Fettsäuren gegenüber der Totalhydrierung (bei 20 bar: S_{Stearinsäure} > 1%).

5.2.1.6 Vergleich der Betriebsparameter

Nachdem die verschiedenen Betriebsparameter des Trickle-Bed-Reaktors variiert wurden, kann man diese nun den erzielten Ergebnissen gegenüberstellen (Tabelle 31), um zu verdeutlichen, wie stark sich die einzelnen Parameter auf Umsatz, Selektivität und Ausbeute auswirken.

Tabelle 31: Vergleich der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten bei der Linolsäure-Isomerisierung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Kombinationen der Betriebsparameter.

Reaktionsbedingungen					Ergebnisse			Raum-Zeit-
T	V _{LS}	V _{H2}	c _{LS}	p	^a X	^b S _Z	^c Y _Z	Ausbeute
[°C]	[mL/min]	[L/h]	[mol/L]	[bar]	[%]	[%]	[%]	[μmol/(g _{Kat} ·h)]
165	4	1,5	0,01	3	52	40	20	29,1
165	2	1,5	0,01	3	56	36	20	14,5
165	1	0,1	0,01	3	65	31	20	7,3
165	1	1,5	0,01	3	93	11	10	3,6
140	1	1,5	0,01	3	24	35	8	2,9
125	1	1,5	0,01	3	8	59	5	1,8
165	1	1,5	0,1	3	11	42	4	14,5
165	1	1,5	0,01	6	95	4	4	1,5
165	1	20	0,1	3	15	22	3	10,9
165	1	1,5	0,01	20	97	1	1	0,4
165	1	20	0,01	3	90	0	0	0,0

Bedingungen: 16,5 g Katalysator mit 9% Silber auf SiO₂, Gasstrom gesamt 50 L/h

^aUmsatz in Molprozent, ^bSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA, ^cAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Die höchsten Ausbeuten an den Ziel-CLAs ($Y_Z = 20\%$) wurden erzielt, indem das Verhältnis von Linolsäurelösung zu Wasserstoff zugunsten der Linolsäure erhöht wurde. Dies wurde zum einen durch das Absenken des Wasserstoffstroms erreicht und zum anderen durch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der Linolsäurelösung. Der höhere Durchsatz an Linolsäurelösung und die hohe Ausbeute führen zu den höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten ($29 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$). Unter den getesteten Bedingungen stellt dies somit das beste Ergebnis dar. Durch eine Erhöhung der Linolsäurekonzentration lässt sich zwar ebenfalls die Raum-Zeit-Ausbeute ($14,5 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$) erhöhen, die Ausbeute an Ziel-CLAs ist mit 4% jedoch gering. Durch ein Absenken der Temperatur konnte zwar mit 59% die höchste Selektivität zu den Ziel-CLAs gemessen werden, hier fiel jedoch der Umsatz auf 8% ab und somit konnte nur 5% Ausbeute an den Ziel-CLAs erreicht werden. Durch eine Erhöhung des Drucks oder des Wasserstoffstroms lassen sich zwar fast vollständige Umsätze erzielen. Dabei werden jedoch überwiegend Hydrierprodukte gebildet, worunter sich auch der Wertstoff *trans*-Vaccensäure befinden kann.

5.2.2 Ergebnisse der Dünnschichtdestillation und GC-Analyse

Zu Beginn der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor wurden durch den hohen Anteil an Wasserstoff im Feedgas vor allem Hydrierprodukte gebildet. Diese wurden mittels GC als Monohydrierprodukte identifiziert und lagen im Gaschromatogramm hauptsächlich im Bereich der *cis*- und *trans*-Vaccensäure. Da *trans*-Vaccensäure vom Menschen enzymatisch zu *cis*-9,*trans*-11-CLA umgewandelt wird, kann sie wie die CLAs als Zusatzstoff für Nahrungsmittel verwendet werden und stellt damit ebenfalls einen Wertstoff dar. Mit der im Arbeitskreis verwendeten GC-Analytik konnten die Monohydrierprodukte jedoch nicht in einzelne Peaks aufgetrennt werden. Der Anteil des Wertstoffes *trans*-Vaccensäure konnte somit nicht genau bestimmt werden. Bei der Cognis GmbH wurde deshalb eine Probe aus den Trickle-Bed-Versuchen über Dünnschichtdestillation aufkonzentriert, über Silylierung und Methylierung derivatisiert und mittels zweier GC-Methoden analysiert. Dabei wurde die silylierte Probe über eine 60 m lange Säule (VF-5ms, Varian Inc.) untersucht. Dieser Säulentyp entspricht der für die Analytik dieser Dissertation verwendeten HP-5 Säule, verfügt aufgrund ihrer größeren Länge über eine bessere Trennleistung (Abbildung 26).

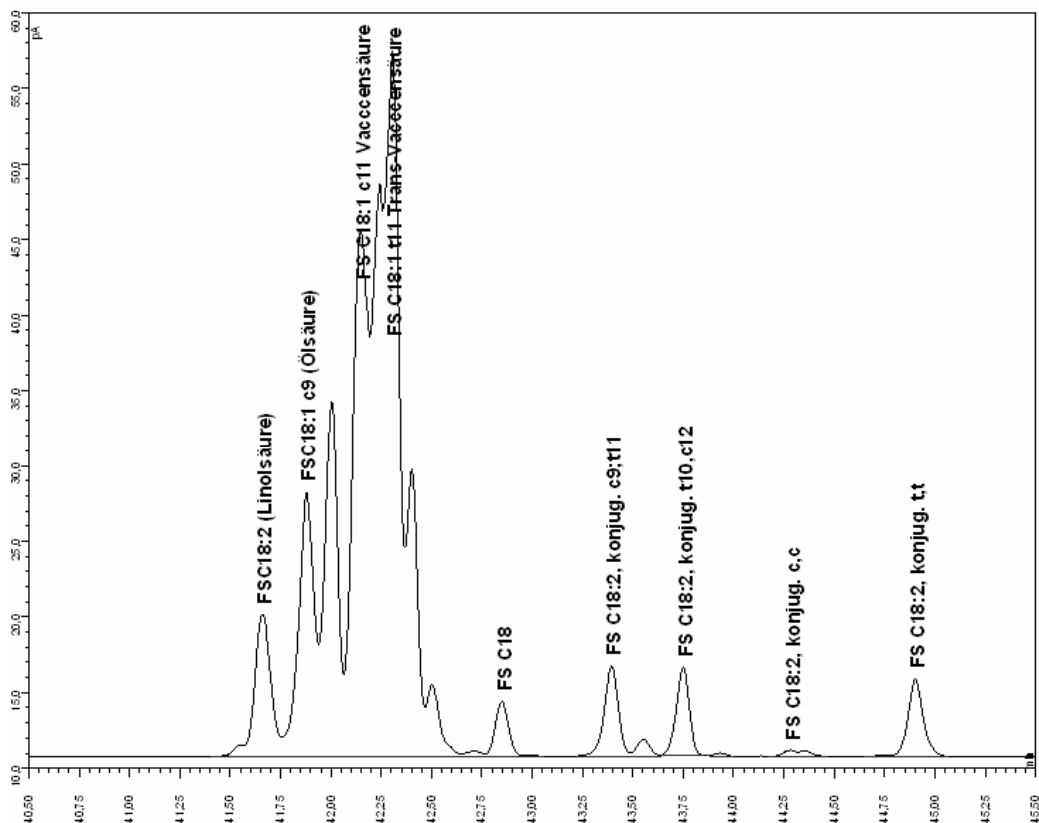


Abbildung 26: Gaschromatogramm der silylierten Trickle-Bed-Probe analysiert auf der Säule VF-5ms (60 Meter, Varian Inc.).

Wie sich im Produktbereich des Gaschromatogramms zeigt, lassen sich mit dieser Methode die CLAs und die Stearinsäure gut trennen und somit auch für eine quantitative Bestimmung nutzen. Im Bereich der Monohydrierprodukte lassen sich verschiedene einfach ungesättigte Fettsäuren erkennen, welche jedoch nicht vollständig aufgetrennt werden können. Ihre Peaks können somit nicht zur Quantifizierung einzelner Substanzen herangezogen werden.

Die Analyse der methylierten Probe mittels einer 100 m langen CP-SIL 88 Säule lieferte eine wesentlich bessere Auftrennung aller Produkte. In Abbildung 27 ist das Chromatogramm dieser Messung für den Bereich der Hydrierprodukte dargestellt. Durch die Verwendung der CP-Sil 88 Säule und der damit verbundenen Methylierung als Derivatisierungsmethode ergaben sich im Vergleich zur VF-5ms Säule andere Retentionszeiten und Reihenfolgen für die Peaks der einzelnen Substanzen.

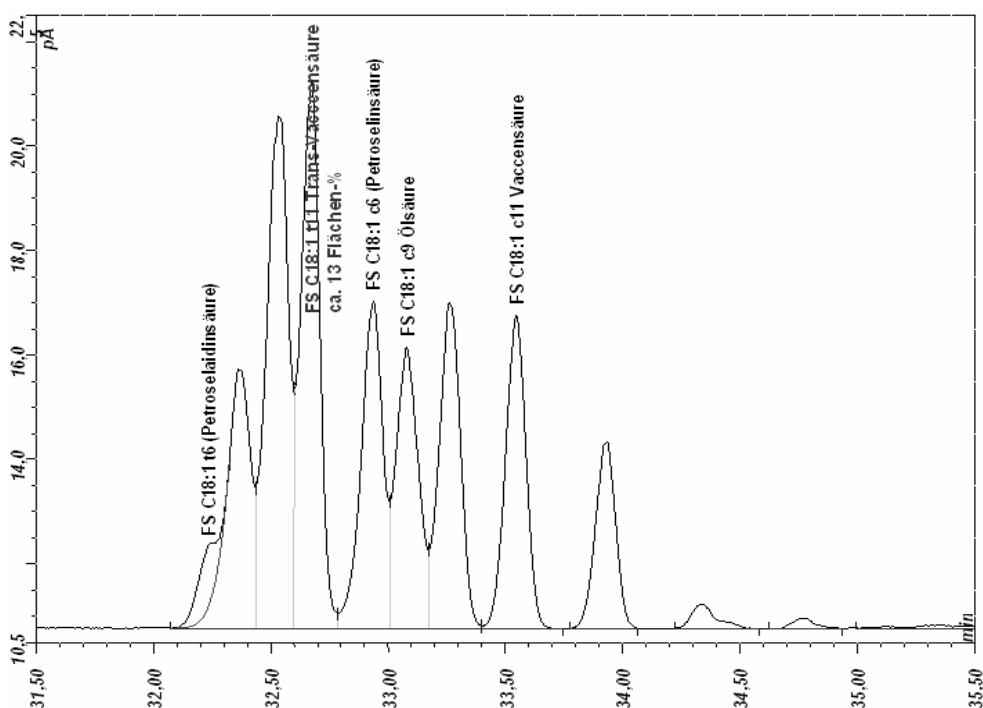


Abbildung 27: Gaschromatogramm der methylierten Trickle-Bed-Probe analysiert auf der Säule CP-SIL 88 (100 Meter).

Mittels der Säule CP-SIL 88 ließ sich der Bereich der einfach ungesättigten C18:1 Fettsäuren deutlich besser auftrennen als mit der VF-5ms Säule. Es lässt sich erkennen, dass neben den Vaccensäureisomeren noch eine Reihe weiterer C18:1-Fettsäuren vorliegen. Der Wertstoff *trans*-Vaccensäure (bei 32,7 min) stellte jedoch mit einem Anteil von ca. 13 Flächen-% das Hauptprodukt der Reaktion dar. Es ist somit möglich, neben den beiden Ziel-CLAs einen weiteren Wertstoff zu produzieren. Für eine gezielte Herstellung von *trans*-Vaccensäure

müssten die Katalysatoren und das Produktionsverfahren auf eine selektive Hydrierung optimiert werden.

5.2.3 Einsatz eines Rutheniumkatalysators im Trickle-Bed-Reaktor

Nachdem im Trickle-Bed-Reaktor bisher ausschließlich Experimente am Silberkatalysator durchgeführt wurden, sollte die Einsatzmöglichkeit eines hydrieraktiveren Katalysators für den kontinuierlichen Betrieb untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Rutheniumkatalysator (PB49) präpariert, der vor seiner Verwendung im Trickle-Bed-Reaktor zuerst in der Glasapparatur auf seine katalytische Aktivität getestet wurde (70 mL *n*-Decanlösung mit 0,01 mol/L Linolsäure bei 165°C über 4 h unter Stickstoff (100mL/min), 800 mg Katalysator 1 h mit 100 mL/min Wasserstoff vorbehandelt). Der Katalysator erzielte mit 74% eine sehr gute Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten bei einem Umsatz von 77%, wobei die Zielprodukte etwas über die Hälfte aller CLAs ($S_Z = 39\%$) ausmachten. Dadurch wurde eine mit 30% sehr gute Ausbeute zu den Ziel-CLAs erreicht. Der Katalysator ist somit gut für die Isomerisierung geeignet und damit für den Einsatz im Trickle-Bed-Reaktor zweckentsprechend.

Für den Versuch im Trickle-Bed-Reaktor wurde der Katalysator zuerst mit Wasserstoff beladen (1 h bei 100°C mit 105 nL/h Wasserstoff). Anschließend wurde der Reaktor innerhalb von 10 min unter Argon (20 nL/h) auf 165°C aufgeheizt. Danach wurde der Reaktor zuerst über 170 h bei 165°C und 3 bar sowie 20 nL/h Argon und 1 mL/min Linolsäurelösung (0,01 M) betrieben. Im Anschluss wurden die Fließgeschwindigkeit sowie die Temperatur variiert. Dabei wurden die übrigen Betriebsparameter weiterhin konstant gehalten. Nach 170 h wurde die Fließgeschwindigkeit auf 2 mL/min verdoppelt. Nach 198 h Betriebszeit wurde die Temperatur auf 140°C abgesenkt und für 25 h auf diesem Wert gehalten. Zum Schluss wurde wieder auf die Anfangsbedingungen zurückgestellt.

Betrachtet man den in Abbildung 28 dargestellten Konzentrationsverlauf und den in Abbildung 29 gezeigten Umsatz- und Selektivitätsverlauf, so ließ sich zu Beginn des Versuchs eine hohe Aktivität des Katalysators beobachten. Bei den hohen Umsätzen von bis zu 90% wurden vor allem Hydrierprodukte, insbesondere Stearinsäure, gebildet. Mit der Zeit nahmen diese jedoch durch den Austrag von Wasserstoff stark ab, so dass der Umsatz absank. Durch die Verarmung an Wasserstoff folgte eine Zunahme der Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten.

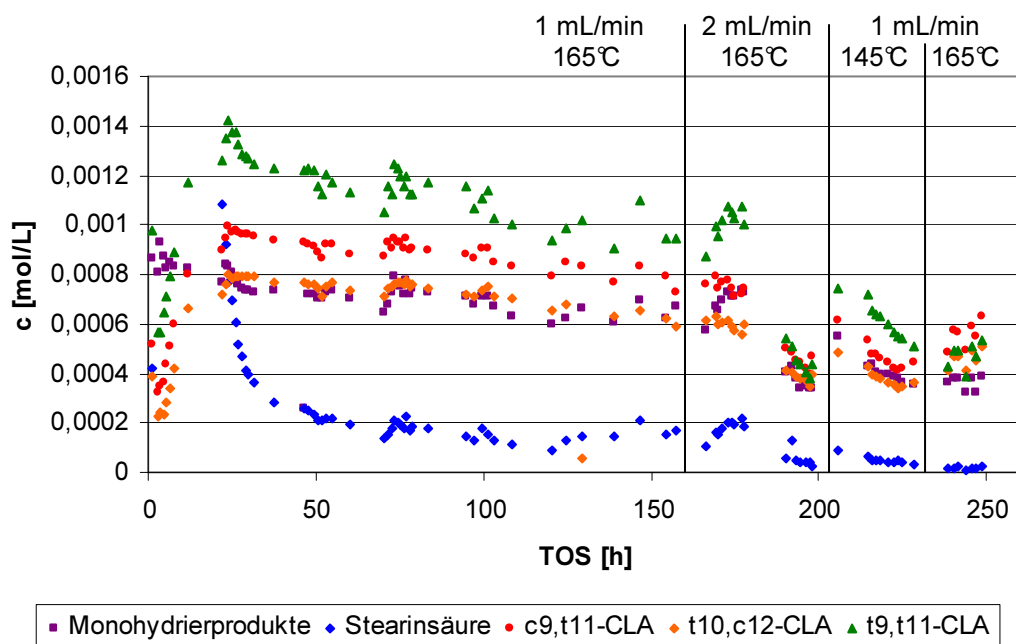


Abbildung 28: Konzentrationsverlauf der Produkte beim Umsatz einer 0,1 molaren Linolsäurelösung an einem Rutheniumkatalysator bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ($T = 165^{\circ}\text{C}$ bzw. 140°C , $P = 3$ bar, 20 nL/h Ar, 1 mL/min bzw. 2 mL/min n-Decanolösung).

Nach etwa 30 h wurde ein nahezu stationärer Zustand erreicht, bei dem die Selektivitäten annähernd konstant blieben und der Umsatz nur noch langsam abnahm. Dabei überwog die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten deutlich ($S_{\text{Isom}} \sim 80\%$). Die Abnahme des Umsatzes verlief dabei in etwa linear und ging im Mittel um ca. 1% pro 10 h zurück (berechnet aus linearem Fit im Bereich von 30 bis 170 Betriebsstunden). Dass dabei die Selektivitäten auch für die einzelnen CLAs konstant blieben, lässt sich in Tabelle 32 erkennen, in der beispielhaft der Umsatz und die Selektivitäten in Abständen von 60 h aufgetragen sind.

Tabelle 32: Selektivität und Umsatz bei der Isomerisierung von Linolsäure mit einem Ru-Katalysator im Trickle-Bed-Reaktor nach verschiedenen Betriebszeiten ($T = 165^{\circ}\text{C}$, 1 mL/min Linolsäurelösung und 20 nL/h Ar, Katalysator: $31,3$ g $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

	^a X	^b Isom	^c Hyd	^d S _{Isom}	^e S _{Hyd}	^f S _Z	S _(c9t11)	S _(t10c12)	S _(t9t11)	^g Y _Z
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
TOS ~ 50 h	55	43	12	79	21	38	21	17	27	21
TOS ~ 110 h	48	39	10	80	20	41	22	19	27	20
TOS ~ 170 h	47	36	10	78	22	37	20	16	26	18

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

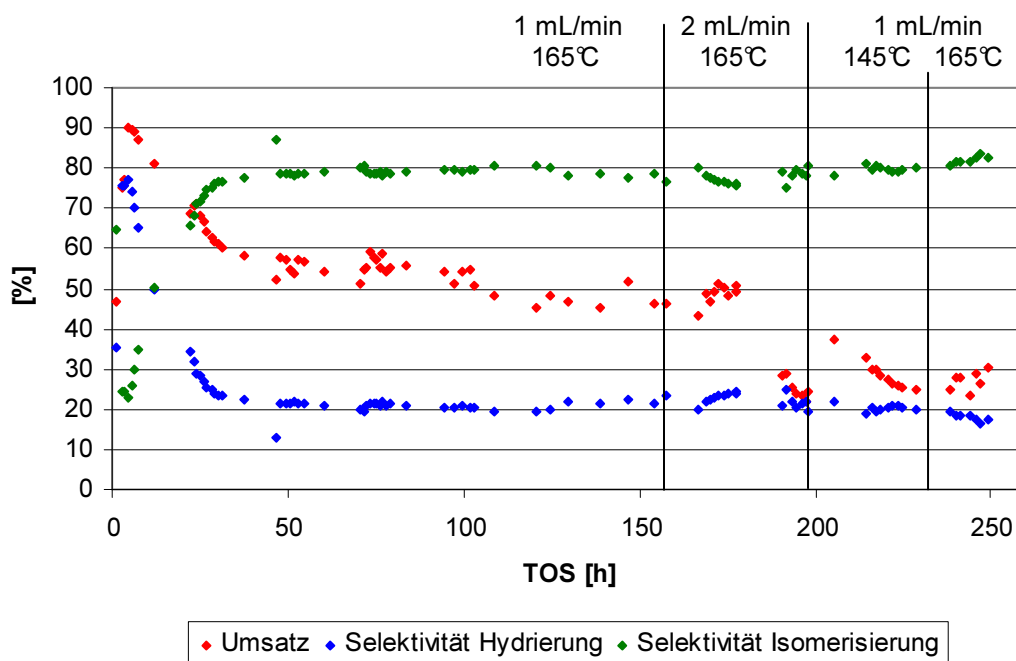


Abbildung 29: Umsatz und Selektivität zu den Hydrierprodukten und Isomerisierungsprodukten beim Einsatz eines Rutheniumkatalysators im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. ($T = 165^{\circ}\text{C}$ bzw. 140°C , $P = 3\text{ bar}$, 20 nL/h Ar , 1 mL/min bzw. $2\text{ mL/min n-Decanl}{\ddot{o}}\text{sung}$).

In diesem stationären Betrieb wurden Umsätze im Bereich von 60% bis 45% erzielt, was bei Selektivitäten von etwa 20% sowohl für *cis*-9,*trans*-11-CLA als auch für *trans*-10,*cis*-12-CLA zu einer Ausbeute von rund 20% an Ziel-CLAs führte.

Mit der Erhöhung der Fließgeschwindigkeit bzw. durch das Absenken der Temperatur nahm der Umsatz in beiden Fällen auf einen Bereich von 20% bis 30% stark ab. Auch bei der anschließenden Einstellung der Ursprungsparameter blieb der Umsatz gering, was jedoch auf den Wasserstoffaustrag zurückzuführen war. Da es immer eine gewisse Zeit dauerte, bis sich das System an die neu eingestellten Prozessparameter angepasst hatte, wurden in Tabelle 33 die Werte des jeweils letzten Messpunktes der Einstellungen dargestellt. Neben dem Umsatzrückgang fielen bei dem Wechsel der Betriebsparameter die Änderungen in der Selektivität nur minimal aus.

Tabelle 33: Selektivität und Umsatz bei der Isomerisierung von Linolsäure mit einem Ru-Katalysator im Trickle-Bed-Reaktor bei unterschiedlichen Betriebsparametern ($T = 165^{\circ}\text{C}$ bzw. 140°C , 1 mL/min bzw. 2 mL/min Linolsäurelösung und 20 nL/h Ar, Katalysator: 31,3 g 2,5Ru/Al₂O₃).

	^a X [%]	^b Isom [%]	^c Hyd [%]	^d S _{Isom} [%]	^e S _{Hyd} [%]	^f S _Z [%]	S _(c9t11) [%]	S _(t10c12) [%]	S _(t9t11) [%]	^g Y _Z [%]
TOS = 198 h	24	20	5	81	19	45	25	21	23	11
TOS = 222 h	26	21	6	79	21	38	21	17	28	10
TOS = 249 h	30	25	5	83	17	48	27	22	23	14

^aUmsatz in Molprozent, ^bAnteil aller CLAs am Umsatz, ^cAnteil aller Hydrierprodukte am Umsatz (einfach ungesättigte Fettsäuren und Stearinsäure), ^dSelektivität der Isomerisierung, ^eSelektivität der Hydrierung, ^fSelektivität der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA und ^gAusbeute der Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA.

Wie bei den Versuchen mit dem Silberkatalysator ließ sich durch die Volumenstromerhöhung auf 2 mL/min (Messpunkt bei 198 h) die Selektivität zu den Zielprodukten von ca. 40% auf 45% erhöhen und die Selektivität zu der unerwünschten *trans*-9,*trans*-11-CLA von 27% auf 23% absenken. Durch die Verringerung der Temperatur (Messpunkt bei 222 h) ließ sich hingegen keine Veränderung in den Selektivitäten beobachten. Nach dem Einstellen der ursprünglichen Betriebsparameter (Messpunkt bei 249 h) lag der Umsatz mit 30% zwar wieder über dem Umsatz bei 140°C ($X = 26\%$), er lag jedoch 7% unter dem Wert, welcher nach dem linearen Fit der Anfangsbedingungen (30 - 170 Betriebstunden) erwartet worden wäre. Dafür war eine höhere Selektivität zu den Zielprodukten als bei den Startbedingungen zu beobachten (Zunahme von ~40% auf 48%), während die Selektivität zu *trans*-9,*trans*-11-CLA geringer ausfiel (Abnahme von 27% auf 23%). Die Abnahme des Umsatzes bezogen auf den linearen Fit und die Erhöhung der Selektivität der Ziel-CLAs ist durch eine verstärkte Abnahme an Wasserstoff im Reaktor zu erklären. Diese ergibt sich durch die zwischenzeitliche Erhöhung des Flüssigkeitsstroms von 1 mL/min auf 2 mL/min, sodass mehr Wasserstoff ausgespült werden konnte. Aufgrund des Austrags von Wasserstoff kommt es dabei zu einer Abnahme des Umsatzes über die Zeit, wovon die Selektivitäten aber nicht betroffen sind. Insgesamt zeigte der Versuch, dass es nach einer Wasserstoffvorbehandlung möglich ist, mit einem Rutheniumkatalysator unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen Linolsäure mit hoher Selektivität zu den Ziel-CLAs zu isomerisieren.

5.3 Isomerisierung von Ölen

Nachdem bei den bisherigen Isomerisierungsversuchen ausschließlich mit Linolsäurelösungen gearbeitet wurde, sollte überprüft werden, inwiefern sich die Katalysatoren auch für die direkte Isomerisierung von Pflanzenölen nutzen lassen. Zu diesem Zweck wurde unter

analogen Bedingungen 70 mL Sonnenblumenöl mit 800 mg Katalysator umgesetzt. Der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren in diesem Sonnenblumenöl lag laut Herstellerangaben bei 57% (Bellasan, Associated Oil Packers GmbH) und war damit wesentlich höher als bei dem Versuch mit der am höchsten konzentrierten Lösung (0,5 mol/L Linolsäure, ~15 Ma.%). Als Katalysatoren wurden 9Ag/SiO₂ (PB01) sowie 5Ru/C von Fluka (I04) und Johnson-Matthey (I08) eingesetzt. Alle drei Katalysatoren zeigten keinerlei messbaren Umsätze. Dies ist vor allem auf das hohe Verhältnis von Linolsäure zu Katalysator zurückzuführen. Das Ergebnis deckt sich somit mit den Versuchen mit verschiedenen Linolsäurekonzentrationen an 9Ag/SiO₂ (PB01), bei denen ab einer Konzentration von 0,5 mol/L Linolsäure kaum mehr ein Umsatz (~ 2%) gemessen werden konnten.

5.3.1 Isomerisierung mit Ethylenglycol als Wasserstoffquelle

Anstatt die Reaktion mit Wasserstoff auszuführen lässt sich die Isomerisierung von Pflanzenölen katalytisch auch in Anwesenheit alternativer Wasserstoffquellen wie Ethylenglykol durchführen.^[79] Dies kann nach Norman et al.^[195,196] durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals aus Ethylenglykol unter Bildung von $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$ bzw. $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ und Wasser ablaufen. Das so entstandene Wasserstoffradikal ist dann in der Lage die Isomerisierung zu katalysieren. Für diese Versuche wurde Sojaöl (Levo, Franeker Holland) eingesetzt, welches über einen hohen Anteil an Linolsäure von ca. 52% verfügte (Analytik Cognis GmbH). Bei diesem war neben der Linolsäure auch die Bildung von CLAs bzw. Vaccensäure aus Linolensäure (*cis*-9,*cis*-12,*cis*-15-Octadecatriensäure) denkbar, da diese z. B. durch Hydrierung der *cis*-15-Doppelbindung in Linolsäure überführbar ist. Linolensäure war in dem Sojaöl mit ca. 6% in geringen Mengen vorhanden. Die weiteren Bestandteile des Sojaöls bildeten Ölsäure mit ca. 25%, Palmitinsäure (Hexadecansäure) mit ca. 10% und Stearinsäure mit ca. 3%. Aus diesen drei Fettsäuren ist die Bildung von CLAs durch Hydrierung oder Isomerisierung unmöglich. In diesem Öl waren vor der Reaktion weder CLAs noch *trans*-Vaccensäure vorhanden, so dass diese nur als Produkte durch Isomerisierung bzw. Hydrierung während der Reaktion gebildet werden konnten. Diese Zusammensetzung ist in Tabelle 34 beschrieben. Alle Werte sind dabei in Flächenprozent der entsprechenden Substanzen im Gaschromatogramm angegeben. Die dabei zu den 100% der Gesamtfläche fehlenden Peaks wurden durch Fettsäuren verursacht, die entweder nicht zugeordnet werden konnten oder in zu geringen Mengen vorkamen, um in der Tabelle aufgelistet zu werden.

Führt man die Isomerisierung von Sojaöl gemäß der Vorschrift von P. Pakdeechanuan et al.^[79] in Anwesenheit von Ethylenglykol durch, so findet bei dem Silberkatalysator keine signifikante Reaktion statt. Bei Rhodium und Ruthenium auf Aktivkohle ließ sich hingegen die Isomerisierung von Linolsäure zu CLAs beobachten (Tabelle 34).

Tabelle 34: Zusammensetzung der Fettsäuren im Sojaöl in Flächenprozent der GC-Peakflächen vor und nach 50 min Isomerisierung durch verschiedene Katalysatoren bei 200°C und Ethylenglykol als Wasserstoffquelle.

Fettsäuren	unbehandeltes Sojaöl	5Rh/C (I15)	9Ag/SiO₂ (PB01)	5Ru/C (I04)
C16:0 Palmitinsäure	10,3	10,6	10,4	11,2
C18:0 Stearinsäure	3,1	3,2	3,1	3,4
C18:1 c9 Ölsäure	24,7	23,8	24,4	19,2
C18:2 c9,c12 Linolsäure	52	43,8	51,8	17,3
C18:3 c9, c12, c15 Linolensäure	5,5	3,8	5,4	0,6
C18:1 trans ges. Fettsäuren		1,3		11
C18:1 t11 trans Vaccensäure		0,1		1,7
CLA-Isomere		3,5		18,2
Summe	95,6	90,1	95,1	82,6

Beide Katalysatoren wiesen einen Verbrauch von Linolsäure und Linolensäure auf. Bei der Ölsäure war ebenfalls ein leichter Rückgang in der Konzentration von 1% (5Rh/C) bzw. 6% (5Ru/C) zu beobachten. Die vollständig ungesättigten Fettsäuren Palmitinsäure und Stearinsäure blieben in ihren Konzentrationen unverändert. Die umgesetzte Ölsäure wurde somit nicht zu Stearinsäure hydriert, sondern vermutlich zu anderen einfach ungesättigten C18:1 Fettsäuren isomerisiert, was sich auch in der Zunahme an C18:1 *trans*-Fettsäuren widerspiegelt (11% bei 5Ru/C). Die umgesetzte Linolsäure und möglicherweise auch die Linolensäure wurden vor allem zu CLAs umgewandelt, aber auch zu C18:1 *trans*-Fettsäuren sowie weiteren nicht bestimmbar Fettsäuren. Von den beiden Katalysatoren zeigte dabei der Rutheniumkatalysator eine wesentlich höhere Aktivität, so dass 18% CLAs gebildet wurden, auch ließen sich 2% *trans*-Vaccensäure nachweisen. Aus der Anfangs- und Endzusammensetzung des Öls ließen sich für die Reaktion Umsatz, Selektivitäten sowie die Ausbeuten berechnen (Tabelle 35). Dafür wurde davon ausgegangen, dass die Flächenanteile im Gaschromatogramm auch den Stoffmengenanteilen in dem Öl entsprechen und nur Linolsäure umgesetzt wurde.

Tabelle 35: Selektivität und Ausbeute zu CLAs und *trans*-Vaccensäure nach 50 min Isomerisierung durch einen Katalysator bei 200°C und Ethylenglykol als Wasserstoffquelle.

Katalysator	X [%]	S _{CLA} [%]	S _{trans-Vac.} [%]	Y _{CLA} [%]	Y _{trans-Vac.} [%]
5Rh/C (I15)	15,8	42,7	1,2	6,7	0,2
5Ru/C (I04)	66,7	52,4	4,9	35,0	3,3

Der Rutheniumkatalysator war gegenüber dem Rhodiumkatalysator deutlich aktiver und wies mit 76% einen guten Umsatz auf. Dies führte bei einer Selektivität zu den CLAs von 52% zu einer hohen Ausbeute von 35%. Die Selektivität zur *trans*-Vaccensäure lag bei ca. 5%. Insgesamt führte die Isomerisierung zu einem CLA-Anteil von ca. 180 mg pro Gramm Öl. Dies entspricht in etwa der von Pakdeechnuan et al.^[79] gemessenen höchsten Ausbeute von 202 mg CLA pro Gramm Öl.

6 Zusammenfassung

Aufgrund zunehmenden Gesundheitsbewusstseins und wachsender Nachfrage an gesunden Lebensmitteln in den reichen Industrienationen gewinnt Functional Food immer stärker an ernährungstechnischer und kommerzieller Bedeutung. Dies stellt für die Chemie eine Herausforderung dar, da Wirkstoffe für Nahrungsmittel entwickelt und technisch hergestellt werden müssen. Eines der ernährungsbedingten Hauptprobleme in den modernen Industrienationen ist die steigende Zahl übergewichtiger Menschen und die damit verbundene Zunahme von Erkrankungen. Um dem entgegenzuwirken, können Zusatzstoffe für Nahrungsmittel wie z. B. konjugierte Linolsäuren (CLAs) eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind aufgrund ihrer vielseitigen positiven gesundheitlichen Wirkungen die beiden CLA-Isomere *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA. Sie haben eine anticarcinogene, anabole und antidiabetische Wirkung und bewirken eine Reduktion des Körperfetts, eine Senkung des Arterioskleroserisikos und wirken sich positiv auf das Immunsystem und das Knochenwachstum aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der CLA-Gewinnung mittels Isomerisierung des nachwachsenden Rohstoffs Linolsäure an heterogenen Katalysatoren als alternative Herstellungsmethode zur alkalischen Isomerisierung untersucht. Dabei kamen Trägerkatalysatoren mit Silber, Gold, Ruthenium und Kupfer als Aktivmetalle zum Einsatz, welche in einem Batch-Reaktor und teils in einem Trickle-Bed-Reaktor getestet wurden. Das Ziel aller Versuche war es, hohe Ausbeuten an den beiden gewünschten CLA-Isomeren *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA zu erhalten. Diese sind schwer zu gewinnen, da beide Isomere während der Reaktion nur als Zwischenprodukte auftreten. Sie können zum einen zu weiteren unerwünschten CLAs isomerisiert werden, z. B. zu dem thermodynamisch stabileren *trans*-9,*trans*-11-Isomer. Zum anderen können sie durch den für die Isomerisierung benötigten Wasserstoff irreversibel zu einfach ungesättigten Fettsäuren und weiter zu Stearinsäure hydriert werden.

Die Versuche an Silber/Träger-Katalysatoren im Batch-Reaktor zeigten, dass diese unter direkter Zuführung von Wasserstoff Umsätze von bis zu 95% und hohe Selektivitäten zu den Isomerisierungsprodukten ($S_{\text{Isom}} \leq 89\%$) liefern. Die Selektivität zu den beiden Ziel-CLAs erreichte bis zu 47%, so dass maximal eine Ausbeute von 34% erzielt werden konnten. Bei

der Katalysatorpräparation erwiesen sich sowohl Silberlactat als auch das Silbercarboxylat $\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{H}$ als passende Vorläuferverbindungen. Als Träger hatte sich in Vorversuchen Siliciumdioxid als am geeignetsten erwiesen. Die besten Resultate wurden mit einem Aktivmetallgehalt von 9 Ma.% erzielt ($X = 82\%$, $S_{\text{Ziel-CLA}} = 41\%$, $Y_{\text{Ziel-CLA}} = 34\%$). Für Träger aus gemischten Oxiden, welche neben SiO_2 auch Al_2O_3 enthielten und damit acider waren, konnten zwar hohe Selektivitäten zu den Isomerisierungsprodukten von bis zu 75% gemessen werden, davon machten die Ziel-CLAs allerdings nur einen geringen Teil aus ($S_{\text{Ziel-CLAs}} = 19\%$).

Zudem mussten die Katalysatoren mittels Reduktion formiert werden. Wurde der Katalysator hingegen calciniert, so ergab sich eine hohe Aktivität, die zu einem nahezu vollständigen Umsatz der Linolsäure führte. Dabei wurden fast ausschließlich Hydrierprodukte ($S_{\text{Hyd}} = 95\%$) gebildet. Durch eine nachfolgende Reduktion des calcinierten Katalysators konnte die Selektivität zu den CLAs von 5% auf 47% gesteigert werden.

Ergänzend zu den präparativen Einflüssen wurden die Auswirkungen der Betriebsbedingungen im Batch-Reaktor untersucht. So konnte durch eine Erhöhung der Linolsäurekonzentration von 0,01 mol/L auf 0,1 mol/L die Selektivität zu den beiden Ziel-CLAs von 41% auf 50% erhöht werden, wobei der Umsatz von 82% auf 23% abnahm. Beide Effekte lassen sich durch die Verringerung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Linolsäure erklären.

Weiterhin wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht. Die Konzentrationsverläufe der Linolsäure zeigten bei allen Temperaturen ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung sowie ein entsprechendes Arrhenius-Verhalten. Aus den daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten ließ sich die Aktivierungsenergie zu 57 kJ/mol berechnen. Eine Betrachtung der Umsatz-Selektivitäts-Diagramme zeigte, dass mit sinkender Temperatur das Selektivitätsmaximum der Ziel-CLAs hin zu höheren Umsätzen verschoben wird. Die Ausbeute an *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA lässt sich folglich durch ein Absenken der Temperatur bei einer Erhöhung der Reaktionszeit steigern. Ein Optimum wurde bei diesen Versuchen mit 125°C bei 8 h erreicht ($U = 52\%$ mit $S_{\text{Ziel-CLAs}} = 44\%$).

Außer dem Batch-Betrieb wurde auch der kontinuierliche Einsatz von Silber auf SiO_2 mittels Trickle-Bed-Reaktor untersucht und ausgewertet. Hierbei wurden ebenfalls die Einflüsse der einzelnen Betriebsparameter betrachtet. So konnte mit allen Maßnahmen, welche das Verhältnis von Wasserstoff zu Linolsäure verringerten, die Selektivität zu den CLAs erhöht

werden. Im Einzelnen waren dies: die Verringerung des Wasserstoffanteils im Gasstrom, die Erhöhung der Linolsäurekonzentration und die Erhöhung des Volumenstroms der Linolsäure. Eine Erhöhung der Selektivität führte jedoch stets zu einer Verminderung des Umsatzes. So führte das Absenken des Wasserstoff von 1,5 L/h auf 0,1 L/h zu einer Erhöhung der Ziel-CLA-Selektivität von 8% auf 31% und zu einem Umsatzrückgang von 95% auf 65%. Eine Erhöhung der Linolsäurekonzentration von 0,01 mol/L auf 0,1 mol/L führte zu einer Erhöhung der Selektivität zu den Ziel-CLAs von 31% auf 42% und zu einem Umsatzrückgang von 65% auf 11%. Bei der Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der Linolsäurelösung von 1 mL/min auf 4 mL/min konnte die Selektivität von 8% auf 40% erhöht werden, wobei der Umsatz von 95% auf 52% sank. Trotz der Umsatzabnahme gab es eine deutliche Steigerung der Ausbeute von 7% auf 20%, sowohl im Falle der Volumenstromerhöhung der Linolsäure als auch bei der Absenkung des Wasserstoffanteils. Durch die Erhöhung des Verhältnisses von Linolsäure zu Wasserstoff lässt sich auch die Raum-Zeit-Ausbeute steigern. So führte ausgehend von einer Raum-Zeit-Ausbeute an Ziel-CLAs von $2,5 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ bei 1 mL/min 0,01 molare Linolsäurelösung und 1,5 L/h Wasserstoff die Erhöhung des Volumenstroms auf 4 mL/min zu einer Raum-Zeit-Ausbeute von $29,1 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ und die Erhöhung der Konzentration auf 0,1 mol/L bzw. das Absenken des Wasserstoffstroms auf 0,1 L/h zu je $14,5 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$. Durch das Absenken der Betriebstemperatur von 165°C auf 120°C ließ sich die Selektivität zu den Ziel-CLAs von 11% auf 59% steigern, wobei der Umsatz von 93% auf 8% abnahm.

Durch eine Erhöhung des Betriebsdrucks wurde die Selektivität zu den Hydrierprodukten gesteigert (bei 6 bar: $S_{\text{Hyd}} = 88\%$, bei 20 bar: $S_{\text{Hyd}} = 98\%$). Dabei kam es vor allem zur Bildung von einfach ungesättigten Fettsäuren und nur in geringen Maße zur vollständigen Hydrierung (bei 20 bar: $S_{\text{Stearinsäure}} > 1\%$).

Die optimalen Bedingungen für eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute der Zielprodukte liegen damit bei einem hohen Volumenstrom an Lösung ($\geq 4 \text{ mL/min}$), einer geringen Zuführung an Wasserstoff ($< 1,5 \text{ L/h}$), einem möglichst geringen Druck und einer hohen Temperatur (165°C).

Untersuchungen einer mittels Dünnschicht-Destillation aufkonzentrierten Produktprobe, die aus den Versuchen am Trickle-Bed-Reaktor (Bedingungen) stammte, zeigten, dass *trans*-Vaccensäure ($Y \approx 13\%$) das Hauptprodukt bei den einfach ungesättigten Fettsäuren darstellte. Diese kann im menschlichen Körper zu *cis*-9,*trans*-11-CLA umgewandelt werden und stellt somit ebenfalls ein Wertprodukt im Sinne der Eingangserklärung dar.

Neben den Untersuchungen an Silberkatalysatoren konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal gezeigt werden, dass auch Gold in der Lage ist, unter direkter Zuführung von Wasserstoff Linolsäure zu CLAs zu isomerisieren. Dabei erwies sich der Titansilikalit TS-1 als geeignetes Trägermaterial. Mit diesem Träger konnten in den Voruntersuchungen einerseits der höchste Umsatz ($X = 92\%$) erzielt werden. Andererseits erreichte ein weiterer Katalysator mit diesem Träger auch die höchste Selektivität zu den Ziel-CLAs ($S = 28\%$ bei $X = 62\%$). Folgeuntersuchungen zeigten, dass sich bei Goldkatalysatoren die Formierung sehr stark auf die Katalysatorperformance auswirkte. So wurde mit einem unformierten Goldkatalysator eine wesentlich höhere Selektivität zu den Ziel-CLAs ($S = 44\%$) erreicht, als dies mit reduzierten oder calcinierten Katalysatoren der Fall war ($S = 5-8\%$). Mittels TEM-Untersuchungen konnten keine Unterschiede zwischen den unterschiedlich formierten Katalysatoren beobachtet werden. Eine Veränderung der Partikelgröße durch die Formierung fand nicht statt. XPS-Untersuchungen wiesen jedoch bei dem unformierten Katalysator einen vergleichsweise geringeren Goldanteil an der Oberfläche nach. Zudem zeigte sich, dass bei den Goldkatalysatoren zwei Goldspezies vorliegen können. So ist neben elementarem Gold auch ionisches Gold nachweisbar. Die hohe Ausbeute von 28% zu den Ziel-CLAs bei dem unformierten Katalysator ist somit auf geladenes Gold zurückführen, wie XPS-Untersuchungen gezeigt haben.

Zusätzlich zu den Gold- und Silberkatalysatoren wurden auch Rutheniumkatalysatoren untersucht. Diese können jedoch aufgrund ihrer hohen Hydrieraktivität nicht direkt unter Wasserstoff eingesetzt werden, da sonst eine Isomerisierung unmöglich ist. Sie wurden deshalb vor der Reaktion mit Wasserstoff beladen und die Reaktion unter Inertgas durchgeführt. Um die Selektivität zu den Ziel-CLAs zu erhöhen, wurde versucht, die Wasserstoffaufnahme der Katalysatoren und damit deren Hydrieraktivität zu drosseln. Zu diesem Zweck wurde ein kommerzieller Rutheniumkatalysator mit Zinn promotiert sowie mit ionischen Flüssigkeiten in SCILL-Katalysatoren umgewandelt. Auf beide Arten konnte die Performance des Katalysators im Bezug auf die Isomerisierung deutlich verbessert werden. So wurde über die Modifizierung mit Zinn die Selektivität zu den Ziel-CLAs von 9% auf 18% verdoppelt und damit die Ausbeute von 9% auf 17% gesteigert. Die SCILL-Katalysatoren erreichten nach 4 h Selektivitäten von 15% bis 25% für die Ziel-CLAs und damit Ausbeuten bei den Ziel-CLAs von bis zu 22%. Bei einer kürzeren Reaktionszeit (15 min) ist es sogar möglich, bei einem Umsatz von 92% und einer Selektivität von 37% eine Ausbeute von 34% an den Ziel-CLAs zu erhalten.

Zusätzlich zu den Batch-Versuchen wurde mit einem Rutheniumkatalysator geprüft, ob dieser für einen kontinuierlichen Einsatz im Trickle-Bed-Reaktor geeignet ist. Dazu wurde der Rutheniumkatalysator ebenfalls vor der Reaktion mit Wasserstoff beladen und die Reaktion unter Inertgas vorgenommen. Es zeigte sich eine gute Selektivität zu den Ziel-CLAs, welche über die Betriebszeit anstieg ($S_{t=50h} = 38\%$ auf $S_{t=249h} = 48\%$). Durch den Austrag des Wasserstoffs aus dem Reaktor kam es mit der Zeit jedoch zu einer Abnahme des Umsatzes ($X_{t=50h} = 55\%$ auf $X_{t=249h} = 30\%$). Dadurch nimmt die Ausbeute über die Zeit von 21% auf 14% ab. Rutheniumkatalysatoren sind – im Gegensatz zu Gold- oder Silberkatalysatoren – somit nicht für den kontinuierlichen Betrieb geeignet.

Des Weiteren wurde versucht, sowohl Silber- als auch Rutheniumkatalysatoren für die direkte Isomerisierung von linolsäurehaltigen Pflanzenölen einzusetzen. Dabei konnten allerdings keine Umsätze beobachtet werden. Dies deckt sich mit Isomerisierungsversuchen an Silberkatalysatoren bei verschiedenen Linolsäurekonzentrationen, bei denen schon ab einer Linolsäurekonzentration von 0,5 mol/L nahezu kein Umsatz festgestellt werden konnte. Unter Einsatz von Ethylenglykol als alternativer Wasserstoffquelle und einem Rutheniumkatalysator war es hingegen möglich, Sojaöl zu isomerisieren ($X = 67\%$), wobei hauptsächlich CLAs ($S = 35\%$), aber auch *trans*-Vaccensäure ($S = 5\%$) gebildet wurden.

Abschließend betrachtet eignen sich Silberkatalysatoren sehr gut für die Isomerisierung von verdünnter Linolsäure, da sie im Gegensatz zu Rutheniumkatalysatoren selbst in Anwesenheit von Wasserstoff äußerst selektiv die beiden Zielprodukte *cis*-9,*trans*-11- und *trans*-10,*cis*-12-CLA bilden. Dies erleichtert ihren Einsatz im Batch-Reaktor und Trickle-Bed-Reaktor, da eine Beladung des Katalysators mit Wasserstoff entfallen kann. Vor allem im Hinblick auf die kontinuierliche Betriebsführung ist die mögliche konstante Zudosierung von Wasserstoff von großem Vorteil. Im Vergleich zu den erstmals für Linolsäure-Isomerisierung eingesetzten Goldkatalysatoren erzielen Silberkatalysatoren höhere Umsätze und damit bessere Ausbeuten an den beiden Ziel-CLAs.

7 Literatur- und Quellenangaben

- [1] Pressemitteilung des Statistischen Bundesamt: „Mehr als jeder Zweite in Deutschland hat Übergewicht“, Nr. 194, 02.06.2010.
- [2] M. Kreich, P. Claus: „Direct Conversion of Linoleic Acid over Silver Catalysts in the Presence of Hydrogen: An Unusual Way towards Conjugated Linoleic Acids“, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7800-7804.
- [3] A. Bernas, N. Kumar, P. Laukkanen, J. Väyrynen, T. Salmi, Tapio, D. Y. Murzin: „Influence of ruthenium precursor on catalytic activity of Ru/Al₂O₃ catalyst in selective isomerization of linoleic acid to *cis*-9,*trans*-11- and *trans*-10,*cis*-12-conjugated linoleic acid“, *Appl. Catal., A*, **2004**, *267*, 121-133.
- [4] A. Bernas et al.: „Isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts“, *Appl. Catal., A*, **2003**, *245*, 257–275.
- [5] J. A. Scimeca, G. D. Miller: „Potential Health Benefits of Conjugated Linoleic Acid“, *J. Am. Coll. Nutrition*, **2000**, *19*, Nr. 4, 470-471.
- [6] Y. L. Ha, N. K. Grimm, M. W. Pariza: „Anticarcinogens from fried ground beef: heat-altered derivatives of linoleic acid“, *Carcinogenesis*, **1987**, *8*, Nr. 12, 1881-1887.
- [7] M. W. Pariza, Y. Park, M. E. Cook: „Conjugated Linoleic Acid and the Control of Cancer and Obesity“, *Tox. Sci.*, **1999**, *52*, 107-110.
- [8] H. B. MacDonald: „Conjugated Linoleic Acid and Disease Prevention: A Review of Current Knowledge“, *J. Am. Coll. Nutrition*, **2000**, *19*, Nr. 2, 111-118.
- [9] H. Chujo, M. Yamasaki, S. Nou, N. Koyanagi, H. Tachibana, K. Yamada: „Effect of conjugated linoleic acid isomers on growth factor-induced proliferation of human breast cancer cells“, *Canc. Let.*, **2003**, *202*, 81-87.
- [10] F. Beppu, M. Hosokawa, L. Tanaka, H. Kohno, T. Tanaka, K. Miyashita: „Potent inhibitory effect of *trans*9, *trans*11 isomer of conjugated linoleic acid on the growth of human colon cancer cells“, *J. Nutr. Biochem.*, **2006**, *17*, 830 – 836.

- [11] N. Tsuboyama-Kasaoka et al.: „Conjugated Linoleic Acid Supplementation Reduces Adipose Tissue by Apoptosis and Develops Lipodystrophy in Mice“, *Diabetes*, **2000**, *49*, 1534-1542.
- [12] H. B. MacDonald: „Conjugated Linoleic Acid and Disease Prevention: A Review of Current Knowledge“, *J. Am. Coll. Nutrition*, **2000**, *19*, Nr. 2, 111-118.
- [13] H. Blankson, J. A. Stakkestad, H. Fagertun, E. Thom, J. Wadstein, O. Gudmundsen: „Conjugated Linoleic Acid Reduces Body Fat Mass in Overweight and Obese Humans“, *J. Nutr.*, **2000**, *130*, 2943-2948.
- [14] H. J. Mersmann: „Mechanisms for conjugated linoleic acid-mediated reduction in fat deposition“, *J. Anim. Sci.*, **2002**, *80*, 126-134.
- [15] E. Thom, J. Wadstein, O. Gudmundsen: „Conjugated Linoleic Acid Reduces Body Fat in Healthy Exercising Humans“, *J. Int. Med. Res.*, **2001**, *29*, 392-396.
- [16] J.-M. Gaullier et al.: „Supplementation with Conjugated Linoleic Acid for 24 Months Is Well Tolerated by and Reduces Body Fat Mass in Healthy, Overweight Humans“, *J. Nutr.*, **2005**, *135*, 778-784.
- [17] L. Birnbaum: „Addition of conjugated linoleic acid to a herbal anticellulite pill“, *Adv. Ther.*, **2001**, *18*, 225-229.
- [18] R. B. Kreidner, M. P. Ferreira, M. Greenwood, M. Wilson, A. L. Almada: „Effects of Conjugated Linoleic Acid Supplementation During Resistance Training on Body Composition, Bone Density, Strength, and Selected Hematological Markers“, *J. Strength Cond. Res.*, **2002**, *16*, Nr. 3, 325-334.
- [19] Online Supplement Store, www.supplementworld.co.za, 25.01.2010.
- [20] D. Kritchevsky, S. A. Tepper, S. Wright, P. Tso, S. K. Czarnecki: „Influence of Conjugated Linoleic Acid (CLA) on Establishment and Progression of Atherosclerosis in Rabbits“, *J. Am. Coll. Nutrition*, **2000**, *19*, Nr. 4, 472-477.
- [21] K. L. Houseknecht et al.: „Dietary Conjugated Linoleic Acid Normalizes Impaired Glucose Tolerance in the Zucker Diabetic Fatty fa/fa Rat“, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1998**, *224*, Nr. 3, 678-682.

- [22] M. E. Cook, M. Parzia: „The Role of Conjugated Linoleic Acid (CLA) in Health“, *Int. Dairy. J.*, **1998**, 8, 459-462.
- [23] J. A. Scimeca, G. D. Miller: „Potential Health Benefits of Conjugated Linoleic Acid“, *J. Am. Coll. Nutrition*, **2000**, 19, Nr. 4, 470-471.
- [24] A.J. Wanders, L. Leder, J.D. Banga, M.B. Katan, I.A. Brouwer: „A high intake of conjugated linoleic acid does not affect liver and kidney function tests in healthy human subjects“, *Food Chem. Toxicol.*, **2010**, 48, Nr. 2, 587-590.
- [25] D. E. Bauman, L. H. Baumgard, B. A. Corl, J. M. Griinari: „Biosynthesis of conjugated linoleic acid in ruminants“, **1999**, *Proceedings of the American Society of Animal Science*.
- [26] C. R. Kepler, K. P. Hirons, J. J. McNeil, S. B. Tove: „Intermediates and Products of the Biohydrogenation of Linoleic Acid by *Butyrivibrio fibrisolvens*“, *J. Biol. Chem.*, **1966**, 241, 6, 1350-1354.
- [27] F. Destailats, J. P. Trottier, J. M. G. Galvez, P. Angers: „Analysis of α -Linolenic Acid Biohydrogenation Intermediates in Milk Fat with Emphasis on Conjugated Linolenic Acids“, *J. Dairy Sci.*, **2005**, 88, 3231–3239.
- [28] C. R. Kepler, S. B. Tove: „Biohydrogenation of Unsaturated Fatty Acids: III. Purification and properties of a linoleate Δ 12-*cis*, Δ 11-*trans*-isomerase from *Butyrivibrio fibrisolvens*.“, *J. Biol. Chem.*, **1967**, 242, Nr. 24, 5686-5692.
- [29] R. C. Khanal, T. R. Dhiman, A. L. Ure, C. P. Brennand, R. L. Boman, D. J. McMahon: „Consumer Acceptability of Conjugated Linoleic Acid-Enriched Milk and Cheddar Cheese from Cows Grazing on Pasture“, *J. Dairy. Sci.*, **2005**, 88, 1837-1847.
- [30] R.C. Khanal, T.R. Dhiman, R.L. Boman: „Changes in fatty acid composition of milk from lactating dairy cows during transition to and from pasture“, *Livestock Science*, **2008**, 114, 164-175.
- [31] A. Lucas, J.B. Coulon, C. Agabrie, Y. Chilliard, E. Rock: „Relationships between the conditions of goat's milk production and the contents of some components of nutritional interest in Rocamadour cheese“, *Small Rum. Res.*, **2008**, 74, 91-106.

- [32] A. Buccioni, S. Rapaccini, M. Antongiovanni, S. Minieri, G. Conte, M. Mele: „Conjugated linoleic acid and C18:1 isomers content in milk fat of sheep and their transfer to Pecorino Toscano cheese“, *Int. Dairy J.*, **2010**, 20, Nr. 3, 190-194.
- [33] C. M. M. Alfaia et al.: „Effect of cooking methods on fatty acids, conjugated isomers of linoleic acid and nutritional quality of beef intramuscular fat“, *Meat Sci.*, **2010**, 84, Nr. 4, 769-777.
- [34] J. Fritsche, H. Steinhart: „Amounts of conjugated linoleic acid (CLA) in German foods and evaluation of daily intake“, *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*, **1998**, 206, 77-82.
- [35] J.-M. Gaullier, G. Breven, H. Blankson, O. Gudmundsen: „Clinical Trial Results Support a Preference for Using CLA Preparations Enriched with Two Isomers Rather Than Four Isomers in Human Studies“, *Lipids*, **2002**, 37, Nr. 11, 1019-1025.
- [36] S. Basu, U. Riserus, A. Turpeinen, B. Vessby: „Conjugated linoleic acid induces lipid peroxidation in men with abdominal obesity“, *Clin. Sci.*, **2000**, 99, 511-516.
- [37] S.F. Chin, W. Liu, J. M. Storkson, Y. L. Ha, W. Pariza: „Dietary Sources of Conjugated Dienoic Isomers of Linoleic Acid, a Newly Recognized Class of Anticarcinogens“, *J. Food Comp. Anal.*, **1992**, 5, 185-197.
- [38] B. Supp: „Das jüngste Gericht“, *Der Spiegel*, **2007**, 14, 76-82.
- [39] Universität Hannover,
<http://www.stud.uni-hannover.de/~hstueck/funcfood/inhalt/defi02.htm>
- [40] J. C. Cowan: „Isomerization and Trans-Esterification“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1950**, 492-499.
- [41] P. L. Nichols, S. F. Herb, R. W. Riemenschneider: „Isomers of conjugated fatty acids. I. Alkali-isomerized linoleic acid.“, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 247-252.
- [42] D. W. L. Maa, A. A. Wierzbicka, C. J. Fielda, M. T. Clandinin: „Preparation of Conjugated Linoleic Acid from Safflower Oil“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 76, 729-730.
- [43] Patent US 00706768B2, P. Horlacher, A. Westfechtel, E. Grudt, S. Busch: „Process for the production of triglycerides of conjugated linoleic acid“, Cognis GmbH, **2006**.

- [44] Patent US 20050176977A1, P. Horlacher, F. Timmermann, K.-H. Ruf, J. Gierke: „Method for Producing Conjugated Linoleic Acid Glycerides“, Cognis GmbH, **2005**.
- [45] Patent US 20050255570A1, L. Zander, S. Busch, C. Meyer, S. Both, U. Schoerken: „Method for Producing Conjugated Linoleic Acid“, Cognis GmbH, **2005**.
- [46] Patent US 007241910B2, P. Horlacher, A. Westfechtel, W. Albiez, S. Busch, L. Zander: „Proces for producing conjugated linoleic acid“, Cognis GmbH, **2007**.
- [47] Y. J. Kim: „Partial Inhibition of Biohydrogenation of Linoleic Acid can Increase the Conjugated Linoleic Acid Production of *Butyrivibrio fibrisolvens* A38“, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 4258-4262.
- [48] M. Dong, S. Qi: „Conjugated linoleic acid production by fermentation.“, *Int. J. Food Eng.*, **2006**, 2, Nr. 4, Artikel 3.
- [49] T.Y. Lin, C.-W. Lin, Y.-J. Wang: „Production of conjugated linoleic acid by enzyme extract of *Lactobacillus acidophilus* CCRC 14079“, *Food Chem.*, **2003**, 83, 27-31.
- [50] F. Destailats, P. Angers: „Directed sequential synthesis of conjugated linoleic acid isomers from $\Delta^{7,9}$ to $\Delta^{12,14}$.“, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2003**, 105, 3–8.
- [51] G. Broustal, O. Loreau: „Stereocontrolled synthesis of (7E,9Z)-[9,10-²H]-conjugated linoleic acid“, *J Label Compd Radiopharm*, **2004**, 47, 875–880.
- [52] R.O. Adlof: „The Lindlar-Catalyzed Reduction of Methyl Santalbate: A Facile Preparation of Methyl 9-*cis*,11-*trans*-Octadecadienoate-9,10-d₂“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 76, 301-304.
- [53] C. Kellersmann: „Synthese von konjugierten Linolsäureisomeren und deren Derivaten“, **2006**, Dissertation, Universität Hamburg.
- [54] D. D. Andjelkovic, B. Min, D. Ahn, R. C. Larock: „Elucidation of Structural Isomers from the Homogeneous Rhodium-Catalyzed Isomerization of Vegetable Oils“, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54, 9535-9543.
- [55] P. Villeneuve et al.: „Production of Conjugated Linoleic Acid Isomers by Dehydration and Isomerization of Castor Bean Oil“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2005**, 82, Nr. 4, 261-269.

- [56] I. Horiuti, M. Polanyi: „Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts“, *Trans. Faraday Soc.*, **1934**, 30, 1164-1172.
- [57] D. Yu. Murzin et al.: „A New Heterogeneously Catalytic Pathway for Isomerization of Linoleic Acid over Ru/C and Ni/H-MCM-41 Catalysts“, *J. Catal.*, **2002**, 210, 354-366.
- [58] A. Bernas, D. Yu. Murzin: „Influence of Hydrogen Preactivation on the Linolic Acid Isomerisation Properties of supported Ruthenium Catalyst“, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2003**, 78, 1, 3-10.
- [59] A. Bernas, D. Yu. Murzin: „Linoleic acid isomerization on Ru/Al₂O₃ catalyst 1: Conjugation and hydrogenation“, *Chem. Eng. J.*, **2005**, 115, 13-22.
- [60] A. Bernas, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu. Murzin: „Heterogeneously Catalytic Isomerization of Linoleic Acid over Supported Ruthenium Catalysts for Production of Anticarcinogenic Food Constituents“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 718-727.
- [61] D. Yu. Murzin et al.: „Conjugation of linoleic acid over a hydrogen pre-activated heterogeneous catalyst“, *Chem. Commun.*, **2002**, 1142-1143.
- [62] M. O. Jung, S. H. Yoon, M. Y. Jung: „Effects of Temperature and Agitation Rate on the Formation of Conjugated Linoleic Acids in Soybean Oil during Hydrogenation Process“, *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, 3010-3016.
- [63] J. W. Ju, M. Y. Jung: „Formation of Conjugated Linoleic Acids in Soybean Oil during Hydrogenation with a Nickel Catalyst As Affected by Sulfur Addition“, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, Nr. 10, 3144-3149.
- [64] A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu. Murzin: „Heterogeneous Catalytic Production of Conjugated Linoleic Acid“, *Org. Proc. Res. Dev.*, **2004**, 8, 341-352.
- [65] M. Kreich, unveröffentlichte Ergebnisse, AK P. Claus, **2006**, TU Darmstadt.
- [66] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **2001**, Dritte Auflage, 365-371.

- [67] D. Yu. Murzin et al.: „Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst“, *Appl. Catal. A*, **2009**, 353, 166-180.
- [68] J. K. Kay, T. R. Mackle, M. J. Auldist, N. A. Thomson, D. E. Bauman: „Endogenous Synthesis of cis-9, trans-11 Conjugated Linoleic Acid in Dairy Cows Fed Fresh Pasture“, *J. Dairy. Sci.*, **2004**, 87, 369–378.
- [69] J. M. Griinari, B. A. Corl, S. H. Lacy, P. Y. Chouinard, K.V.V. Nurmela, D. E. Bauman: „Conjugated Linoleic Acid Is Synthesized Endogenously in Lactating Dairy Cows by Δ^9 -Desaturase“, *J. Nutr.*, **2000**, 130, 2285–2291.
- [70] E. E. Mosley, B. Shafii, P. J. Moate, M. A. McGuire: „cis-9, trans-11 Conjugated Linoleic Acid is Synthesized Directly from Vaccenic Acid in Lactating Dairy Cattle“, *J. Nutr.*, **2006**, 136, 570–575.
- [71] I. Salminen, M. Mutanen, M. Jauhiainen, A. Aro: „Dietary trans fatty acids increase conjugated linoleic acid levels in human serum“, *J. Nutr. Biochem.*, **1998**, 9, 93-98.
- [72] A. M. Turpeinen et al. : „Bioconversion of vaccenic acid to conjugated linoleic acid in humans“, *Am. J. Clin. Nutr.*, **2002**, 76, 504–510.
- [73] R. O. Adlof, S. Duval, E.A. Emken: „Biosynthesis of Conjugated Linoleic Acid in Humans“, *Lipids*, **2000**, 35, 131-135.
- [74] D. Kromhout et al.: „Association between trans fatty acid intake and 10-year risk of coronary heart disease in the Zutphen Elderly Study: a prospective population-based study“, *Lancet*, **2001**, 357, Nr. 9258, 746–751.
- [75] P. Mäki-Arvela et al.: „Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts“, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, 345, 201–212.
- [76] A. Bernas, N. Kumara, P. Laukkanen, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Yu. Murzin: „Influence of ruthenium precursor on catalytic activity of Ru/Al₂O₃ catalyst in selective isomerization of linoleic acid to cis-9,trans-11-and trans-10,cis-12-conjugated linoleic acid“, *Appl. Catal. A*, **2004**, 267, 121-133.
- [77] A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Laine, B. Holmbom, T. Salmia, D. Yu. Murzin: „Conjugation of linoleic acid over a hydrogen pre-activated heterogeneous catalyst“, *Chem. Commun.*, **2002**, 1142-1143.

- [78] D. Yu. Murzin et al.: „Isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts“, *Appl. Catal. A*, **2003**, 245, 257-275.
- [79] P. Pakdeechanuan, K.-O. Intarapichet, L. N. Fernando and I. U. Grün: „Effects of Rhodium Heterogeneous Catalyst and Isomerization Conditions on Linoleic Acid Conjugation of Soybean Oil“, *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53, 923-927.
- [80] J. Greeley, M. Mavrikakis: „Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption Properties on Transition Metals and Near-Surface Alloys“, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3460-3471.
- [81] A.F. Benton, J.C. Elgin: „The Catalytic Synthesis of Water Vapor in Contact with Metallic Silver“, *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, 48, 3027-3046.
- [82] A. F. Benton, L. C. Drake: „Kinetics of Reaction and Adsorption in the System Silver-Oxygen“, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 255-263.
- [83] L.C. Drake, A.F. Benton: „Adsorption of Carbon Dioxide and Hydrogen on Bare and Oxygen-covered Silver Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 506-511.
- [84] A. Eichler, J. Hafner, A. Groß, M. Scheffler: „Trends in the chemical reactivity of surfaces studied by ab initio quantum-dynamics calculations“, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, Nr. 20, 13297-13300.
- [85] A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner: „Ab-initio calculations of the 6D potential energy surfaces for the dissociative adsorption of H₂ on the (100) surfaces of Rh, Pd and Ag“, *Surf. Sci.*, **1998**, 397, 116-136.
- [86] A. Montoya, A. Schlunke, B. S. Haynes: „Reaction of Hydrogen with Ag(111): Binding States, Minimum Energy Paths, and Kinetics“, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 17145-17154.
- [87] P. Avouris, D. Schmeisser, J.E. Demuth: „Observation on Rotational Excitations of H₂ Adsorbed on Ag Surfaces“, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 48, 199-202.
- [88] J.E. Demuth, D. Schmeisser, P. Avouris: „Resonance Scattering of Electrons from N₂, CO, O₂ and H₂ Adsorbed on an Silver Surface“, *Phys. Rev. Lett.*, **1981**, 47, 1166-1169.

- [89] C. Kluthe, T. Al-Kassab, J. Barker, W. Pyckhout-Hintzen, R. Kirchheim: „Segregation of hydrogen at internal Ag/MgO (metal/oxide)-interfaces as observed by small angle neutron scattering“, *Acta Mater.*, **2004**, 52, 2701-2710.
- [90] A. B. Mohammad, K. H. Lim, I. V. Yudanov, K. M. Neyman, N. Rösch: „A computational study of H₂ dissociation on silver surfaces: The effect of oxygen in the added row structure of Ag(110)“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1247–1254.
- [91] V.K. Rajagopal, R.D. Guthrie, T. Fields, B.H. Davis: „Hydrogenation catalysis by thermally activated silica“, *Catal. Today*, **1996**, 31, 57-63.
- [92] D. Martin, D. Duprez: „Mobility of Surface Species on Oxides. 2. Isotopic Exchange of D₂ with H of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, and CeO₂: Activation by Rhodium and Effect of Chlorine“, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4428-4436.
- [93] V. C. F. Holm, R. W. Blue: „Hydrogen-Deuterium Exchange Activity of Silica-Alumina Catalysts“, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 501-505.
- [94] V.S. Muzykantov, H. Ehwald, A.A. Shestov, N.E. Bogdanchikova: „Hydrogen and Oxygen Effect on Homoexchange Rate of Ethylene over highly Dispered Silver Catalysts“, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1989**, 40, Nr. I, 31-34.
- [95] H. Ehwald: „Ethylene hydrogenation mechanism on Ag/SiO₂ catalysts elucidated by isotope kinetics“, *Catal. Lett.*, **1994**, 25, 149-155.
- [96] P. Claus et al.: „Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 3559–3569.
- [97] P. Claus: „Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds“, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 51–62.
- [98] P. Claus, H. Hofmeister: „Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde“, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2766-2775.
- [99] P. Claus et al.: „Bridging the pressure and materials gap: in-depth characterisation and reaction studies of silver-catalysed acrolein hydrogenation“, *J. Catal.*, **2005**, 234, 37–47.

- [100] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus: „Towards the „Pressure and Materials Gap“: Hydrogenation of Acrolein Using Silver Catalysts“, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, 218, 405–423.
- [101] P.G.N. Mertens, H. Poelman, X. Ye, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, D.E. De Vos: „Au⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts in the chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and ketones to allylic alcohols“, *Catal. Today*, **2007**, 122, 352–360.
- [102] K.-N. Fan et al.: „Aqueous Room-Temperature Gold-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes“, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 11833–11836.
- [103] C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno: „Selective hydrogenation of α,β -unsaturated ketones to α,β -unsaturated alcohols on gold-supported catalysts“, *J. Catal.*, **2004**, 222, 348–356.
- [104] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude: „Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: structure sensitivity and mechanism“, *J. Catal.*, **2004**, 223, 328–339.
- [105] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta: „Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts“, *Catal. Today*, **2002**, 74, 265–269.
- [106] P. G. N. Mertens, J. Wahlen, X. Ye, H. Poelman, D. E. De Vos: „Chemoselective C=O Hydrogenation of α,β -unsaturated Carbonyl Compounds over Quasihomogeneous and Heterogeneous Nano-Au⁰ Catalysts Promoted by Lewis Acidity, *Catal. Lett.*, **2007**, 118, 15–21.
- [107] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr: „Identification of Active Sites and Influence of Real Structure of Gold Catalysts in the Selective Hydrogenation of Acrolein to Allyl Alcohol“, *Gold Bull.*, **2004**, 37, 3–4.
- [108] F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, J. Radnik, P. Claus: „Highly Dispersed Gold Particles on Polyaniline – A New Nanocatalyst for Selective Hydrogenation“, *Open Phys. Chem. J.*, **2007**, 1, 1-4.

- [109] J. Hohmeyer: „Charakterisierung von Silberkatalysatoren für die Selektivhydrierung mittels DRIFT-Spektroskopie, Adsorptionskalorimetrie und TAP-Reaktor“, Dissertation, **2009**, TU Darmstadt.
- [110] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus: „Toward the „Pressure and Materials Gap“: Hydrogenation of Acrolein Using Silver Catalysts“, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, *218*, 405-423.
- [111] P. Claus, H. Hofmeister: „Electron Microscopy and Catalytic Study of Silver Catalysts: Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde“, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2766-2775.
- [112] M. Steffan: „Heterogen katalysierte Selektivhydrierung von Citral in der Flüssigphase“, Dissertation, **2008**, TU Darmstadt.
- [113] D.E. De Vos et al.: „Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances“, *Appl. Catal. A*, **2007**, *325*, 130–139.
- [114] J. E. Bailie and G. J. Hutchings: „Promotion by sulfur of gold catalysts for crotyl alcohol formation from crotonaldehyde hydrogenation“, *Chem. Commun.*, **1999**, 2151–2152.
- [115] L. Stobinski, R. Dus: „Model of atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface“, *Vacuum*, **1994**, *45*, Nr. 2-3, 299-301.
- [116] L. Stobinski, R. Dus: „Hydrogen Adsorption on thin low Temperature deposited unsintered Gold Films“, *Czech. J. Phys.*, **1993**, *43*, 1035-1040.
- [117] L. Stobinski, R. Dus: „Atomic hydrogen solubility in thin gold films and its influence on hydrogen thermal desorption spectra from the surface“, *Appl. Surf. Sci.*, **1992**, *2*, 77-82.
- [118] C. Kartusch, J. A. van Bokhoven: „Hydrogenation over gold catalysts: The interaction of gold with hydrogen“, *Gold Bull.*, **2009**, *42*, Nr. 4, 343-348.
- [119] A. Corma, M. Boronat, S. Gonzalez, F. Illas: „On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites“, *Chem. Commun.*, **2007**, 3371–3373.

- [120] P. Claus: „Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts“, *Appl. Catal. A*, **2005**, 291, 222–229.
- [121] P. Claus, A. Bruckner, C. Mohr, H. Hofmeister: „Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups“, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11430–11439.
- [122] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, H. Idriss, M. A. Keane: „Gold particle size effects in the gas-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au/TiO₂“, *J. Catal.*, **2009**, 268, 223–234.
- [123] S. A. Nikolaev, V.V. Smirnov: „Selective hydrogenation of phenylacetylene on gold nanoparticles“, *Gold Bull.*, **2009**, 42, Nr. 3, 182–189.
- [124] X. Zhang, H. Shi, B.-Q. Xu: „Catalysis by Gold: Isolated Surface Au³⁺ Ions are Active Sites for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ Catalysts“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7132–7135.
- [125] X. Zhang, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma: „Gold(III) – metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts“, *J. Catal.*, **2009**, 265, 155–160.
- [126] X. Zhang, A. Corma: „Supported Gold(III) Catalysts for Highly Efficient Three-Component Coupling Reactions“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4358–4361.
- [127] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Gates: „Catalysis by gold dispersed on supports: the importance of cationic gold“, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2127–2134.
- [128] Rath GmbH: *Produktdatenblatt Alistra Wolle 1260*, **2005**.
- [129] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, Jacob A. Moulijn: „Stability and Selectivity of Au/TiO₂ and Au/TiO₂/SiO₂ Catalysts in Propene Epoxidation: An *in Situ* FT-IR Study“, *J. Catal.*, **2001**, 201, 128–137.
- [130] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis: „Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂“, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7634–7642.

- [131] B. Coq et al.: „Catalytic and structural properties of ruthenium bimetallic catalysts: preparation and characterization.“, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 92, 107-121.
- [132] J. W. Shabaker, G. W. Huber, J. A. Dumesic: „Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts“, *J. Catal.*, **2004**, 222, 180–191.
- [133] K. Sartorius: „Isomerisierung von Linolsäure zu konjugierten Linolsäuren an Gold- und Rutheniumkatalysatoren“, **2009**, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- [134] M. P. Dudukovic, F. Larachi und P. L. Mills: „Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends“, *Catal. Rev.*, **2002**, 44, Nr. 1, 123-246.
- [135] K. R. Westerterp, W. J. A. Wammes: „Three Phase Trickle Bed Reactors“, *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.*, **2002**.
- [136] P. Bauer: „Reaktionstechnische Untersuchungen am Trickle-Bed-Reaktor“, **2006**, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- [137] Sigma-Aldrich: *Sicherheitsdatenblatt n-Decan*, **2006**.
- [138] M. Y. Jung, M. O. Jung: „Identification of Conjugated Linoleic Acids in Hydrogenated Soybean Oil by Silver Ion-Impregnated HPLC and Gas Chromatography-Ion Impacted Mass Spectrometry of Their 4,4-Dimethyloxazoline Derivatives“, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 6188-6193.
- [139] J. Fritsche, M.P. Yurawecz, R. Pawlosky, V.P. Flanagan, H. Steinhart, Y. Ku: „Spectroscopic characterization of unusual conjugated linoleic acid (CLA) isomers“, *J. Sep. Sci.*, **2001**, 24, 59–61.
- [140] G. Dobson, W.W. Christie: „Structural analysis of fatty acids by mass spectrometry of picolinyl esters and dimethyloxazoline derivatives.“, *Trends Anal. Chem.*, **1996**, 15, 130-137.
- [141] S. J. Park et al.: „Methylation Methods for the Quantitative Analysis of Conjugated Linoleic Acid (CLA) Isomers in Various Lipid Samples“, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 989–996.

- [142] W.W. Christie: „Preparation of Ester Derivates of Fatty Acids for Chromatographic Analysis“, *Advances in Lipid Methodology – Two*, **1993**, 69-111.
- [143] M. M. Mossoba, J. K. G. Kramer, M. P. Yurawecz, N. Sehat, J. A. G. Roach, K. Eulitz, J. Fritsche, M. E. R. Dugan, Y. Ku: „Impact of novel methodologies on the analysis of conjugated linoleic acid (CLA). Implications of CLA feeding studies“, *Fett-Lipid*, **1999**, 101, Nr. 7, 235-243.
- [144] J. A. G. Roach, M. M. Mossoba, M. P. Yurawecz, J. K. G. Kramer: „Chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers“, *Anal. Chim. Acta.*, **2002**, 465, 207-226.
- [145] E. Paki: „Charakterisierung von Edelmetallkatalysatoren mittels H₂-Chemisorption, temperaturprogrammierter Reduktion und Mikrokalorimetrie“, **2009**, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- [146] B. Schichtel: „Hydrierung von Isomaltulose und Fructose an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor“, **2009**, Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [147] G. Bergeret, P. Gallezot, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH Weinheim, **2008**, 738-765.
- [148] C. Volckmar: „Hydrierung von Acrolein an Ag-Katalysatoren: Einfluss des Trägermaterials und der Katalysatorvorbehandlung auf die Aktivität und Selektivität“, **2009**, Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [149] M. K. Oudenhuijzen, J. A. van Bokhoven, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger: „Theoretical Study on Pt Particle Adsorbate Bonding: Influence of Support Ionicity and Implications for Catalysis“, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 20247-20254.
- [150] D. C. Koningsberger et al.: „The metal–support interaction in Pt/Y zeolite: evidence for a shift in energy of metal d-valence orbitals by Pt–H shape resonance and atomic XAFS spectroscopy“, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 191, 205–220.
- [151] N. Lopez: „Effect of the basicity of the support on the properties of deposited metal atoms“, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, Nr. 5, 2355–2361.

- [152] D. C. Koningsberger et al.: „A New Model Describing the Metal–Support Interaction in Noble Metal Catalysts“, *J. Catal.*, **1999**, 186, 373–386.
- [153] D. E. Ramaker et al.: „Nature of the Metal–Support Interaction in Supported Pt Catalysts: Shift in Pt Valence Orbital Energy and Charge Rearrangement“, *J. Catal.*, **2001**, 203, 7–17.
- [154] P. Bauer, P. Horlacher, P. Claus: „Direct Isomerization of Linoleic Acid to Conjugated Linoleic Acids (CLA) using Gold Catalysts“, *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32, Nr. 12, 2005–2010.
- [155] L. J. Morris: „Separations of lipids by silver ion chromatography“, *J. Lipid Res.*, **1966**, 7, 717–732.
- [156] R. F. Cross und H. Zackari: „Ag⁺-HPLC of conjugated linoleic acids on a silicabased stationary phase. Part IV: A reference stationary phase and retention mechanisms“, *J. Sep. Sci.*, **2003**, 26, 480–488.
- [157] K. Nuernberg, D. Dannenberger, K. Ender G. Nuernberg: „Comparison of Different Methylation Methods for the Analysis of Conjugated Linoleic Acid Isomers by Silver Ion HPLC in Beef Lipids“, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55, 598–602.
- [158] O. A. Simakova et al.: „Linoleic acid isomerization over mesoporous carbon supported gold catalysts“, *Catal. Today*, **2010**, 150, 32–36.
- [159] Y.-M. Kang, B.-Z. Wan: „Gold and iron supported on Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation“, *Catal. Today*, **1997**, 35, 379–392.
- [160] J.-N. Lin et al. : „Gold supported on surface acidity modified Y-type and iron/Y-type zeolite for CO oxidation“, *Appl. Catal. B: Env.*, **2002**, 36, 19–29.
- [161] Y. D. Kim et al.: „Oxidation and Reduction of Mass-Selected Au Clusters on SiO₂/Si“, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 1909–1911.
- [162] M. Turner et al.: „Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom claustrs“, *Nature*, **2008**, 454, 981–983.

- [163] M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A. M. Venezia: „XPS study of supported gold catalysts: the role of Au^0 and $\text{Au}^{+\delta}$ species as active sites“, *Surf. Interface Anal.*, **2006**, 38, 215–218.
- [164] X. Yang et al.: „Interaction between metallic Gold and Support and its influence on catalysis“, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2008**, 95, Nr. 1, 123-128.
- [165] S. Ferrer, G.A. Somorjai: „UPS and XPS studies of the chemisorption of O_2 , H_2 , and H_2O on reduced and stoichiometric $\text{SrTiO}_3(111)$ surfaces; the effects of illumination“, *Surf. Sci.*, **1980**, 94, 41-56.
- [166] F. Langerame, A. Maria Salvi, M. Sillettia, G. Moretti: „XPS characterization of a synthetic Ti-containing MFI zeolite framework: the titanosilicalites, TS-1“, *Surf. Interface Anal.*, **2008**, 40, 695–699.
- [167] G. Moretti et al.: „An XPS study of microporous and mesoporous Titanosilicates“, *Surf. Interface Anal.*, **2004**, 36, 1402–1412.
- [168] E. Leita, M. A. Barbosa, K. de Groot: „XPS characterization of surface films formed on surface-modified implant materials after cell culture“, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1997**, 8, 423-426.
- [169] Y. Hasegawa, A. Ayame: „Investigation of oxidation states of titanium in titanium silicalite-1 by X-ray photoelectron spectroscopy“, *Catal. Today*, **2001**, 71, 177–187
- [170] Y. G. Li, Y. M. Lee, J. F. Porter: „The synthesis and characterization of titanium silicalite-1“, *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 1959–1965.
- [171] Y. Önal: „Reaktionstechnische Aspekte der wässrigen Mehrphasenkatalyse“, **2005**, Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [172] P. Claus: „Intramolekulare Selektivitätssteuerung und Mechanismus der partiellen Hydrierung von Crotonaldehyd in der Gasphase an Rh–Sn/SiO₂- Katalysatoren“, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 1340-1344.
- [173] H. Berndt, H. Mehner, P. Claus: „Charakterisierung der Aktivzentren und katalytische Eigenschaften von Pt-Sn/Träger- Katalysatoren für selektive Hydrierungen“, *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 1332-1337.

- [174] R. D. Cortright, J.A. Dumesic: „Effects of Potassium on Silica-Supported Pt and Pt/Sn Catalysts for Isobutane Dehydrogenation“, *J. Catal.*, **1995**, 157, 576-583.
- [175] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook: „Supported ionic Liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions“, *Chem. Commun.*, **2002**, 3010-3011.
- [176] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus: „Supported ruthenium catalysed selective hydrogenation of citral in presence of [NTf₂]- based ionic liquids“, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 371, 73–77.
- [177] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus: „Einfluss ionischer Flüssigkeiten mit funktionalisierten Kationen auf die palladiumkatalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral“, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 81, Nr. 12, 2007-2011.
- [178] F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker: „A green pathway for hydrogenations on ionic liquid-stabilized nanoparticles“, *J. Catal.*, **2009**, 268, 356–366.
- [179] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess: „Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by Hydrogenation of Cyclooctadiene“, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, 30, Nr. 8, 985–994.
- [180] K. Sartorius: „Isomerisierung von Linolsäure zu konjugierten Linolsäuren an Gold- und Rutheniumkatalysatoren“, Diplomarbeit, **2009**, TU-Darmstadt.
- [181] N. Wörz, J. Arras, P. Claus: „Continuous selective hydrogenation of citral in a trickle-bed reactor using ionic liquid modified catalysts“, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, 391, 319–324.
- [182] J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic: „Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts“, *J. Catal.*, **2004**, 222, 180–191.
- [183] L. Stievano et al.: „Mössbauer Charakterization of Carbon Supported Ruthenium-Tin Catalysts“, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9545-9556.
- [184] F. Klasovsky: „Syntheseparameter-Reaktivitätsbeziehungen für neue Palladiumoxid-katalysatoren in feinchemischen Hydrierungen“, **2009**, Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [185] A. Bienholz: Dissertation in Vorbereitung, TU Darmstadt.

- [186] F. Schwab: „Hydrogenolyse von Glycerol an Kupferkatalysatoren“, **2009**, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- [187] J. Tabatabei, B.H. Sakakini, M.J. Watson, K.C. Waugh: „The detailed kinetics of the adsorption of hydrogen on polycrystalline copper studied by reactive frontal chromatography“, *Catal. Let.*, **1999**, 59, 151-155.
- [188] A. J. Dijkstra: „On the mechanism of the copper-catalysed hydrogenation; a reinterpretation of published data“, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, 104, 29–35.
- [189] Y. Kitayama et al.: „Catalytic hydrogenation of linoleic acid on nickel, copper, and palladium.“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, 73, 1311-1316.
- [190] E. Szukaska, B. Drozdowski: „Selective Hydrogenation of Rapeseed Oils with Copper-Chromite Catalyst: Influence of Erucic Acid“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1982**, 59, 134–139.
- [191] S. Koritala, R. O. Butterfield, H. J. Dutton: „Selective Hydrogenation With Copper Catalysts II. Kinetics“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1970**, 47, 266-268.
- [192] S. Koritala: „Hydrogenation of Unsaturated Fatty Esters With Copper- Chromite Catalyst: Kinetics, Mechanism and Isomerization“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1970**, 47, 463-466.
- [193] S. Koritala: „Selective Hydrogenation III. Hydrogen Addition With Copper Catalysts and Isomerization“, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1970**, 47, 269-272.
- [194] R. van Hardeveld, F. Hartog: „The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals“, *Surf. Sci.*, **1969**, 15, Nr. 2, 189.
- [195] A. L. Buley, R. O. C. Norman, R. J. Pritchett: „Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Part VIII.I Elimination Reactions of Some Hydroxyalkyl Radicals“, *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 849-852.
- [196] W. T. Dixon, R. O. C. Norman: „Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Part I. Alcohols.“, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3119-3124.
- [197] M. P. Dudukovic, F. Larachi, P. L. Mills: „Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends“, *Catal. Rev.*, **2002**, 44, Nr. 1, 123-246.

8 Anhang

8.1 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Darstellung von Linolsäure und allen theoretisch möglichen CLA-Isomeren. ...	3
Abbildung 2: CLA-Kapseln als Nahrungsergänzung für Bodybuilder	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung der einzelnen Herstellungsschritte von CLA-haltigen Ölen.	11
Abbildung 4: Synthese des Rhodium-Katalysators für die homogene Linolsäure-Isomerisierung.	13
Abbildung 5: Additions-Eliminations-Mechanismus für die homogen katalysierte Isomerisierung von Linolsäuremethylester.	14
Abbildung 6: Additions-Eliminierungs-Mechanismus nach Horiuti & Polanyi für die Isomerisierung und Hydrierung von Linolsäure an heterogenen Katalysatoren.	15
Abbildung 7: Reaktionsnetzwerk für die Isomerisierung und Hydrierung von Linolsäure an heterogenen Katalysatoren.	16
Abbildung 8: Adsorptionskalorimetrie von 5Ru/Al ₂ O ₃ (Fluka) und 9Ag/SiO ₂	19
Abbildung 9: Fotografische und schematische Darstellung der Reaktionsapparatur für diskontinuierliche Isomerisierungsversuche.	33
Abbildung 10: Foto des für die kontinuierliche Linolsäure-Isomerisierung eingesetzten Trickle-Bed-Reaktors.	35
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Aufbaus des Reaktors.	36
Abbildung 12: Auftrennung einer Reaktionsmischungsprobe mit Heptadecansäure als internem Standard	42
Abbildung 13: TEM-Aufnahme 9Ag/SiO ₂ (AK08).	48
Abbildung 14: TEM-Bilder des Ag/SiO ₂ mit 5% Ag (a), 9% Ag (b) und 20% Ag (c) sowie die Partikelgrößen-verteilungen der Silberpartikel.	50
Abbildung 15: Umsatzverlauf bei der Isomerisierung von Linolsäure am Silberkatalysator 9Ag/SiO ₂ (PB02) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige n-Decanlösung (70 mL) unter H ₂ (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator (PB02)).	53

Abbildung 16: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k durch lineare Regression für die Konzentrationsänderung der Linolsäure bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.	54
Abbildung 17: Umsatz-Selektivitäts-Diagramm der Summe beider Ziel-CLAs bei verschiedenen Reaktionstemperaturen über eine Reaktionszeit von 8 h (Bedingungen: 0,01 mol/L linolsäurehaltige <i>n</i> -Decanlösung (70 mL) unter H_2 (100mL/min), 800 mg Silberkatalysator (PB02))......	55
Abbildung 18: TEM-Bilder des unbehandelten (a), des reduzierten (b) und des calcinierten Goldkatalysators (c) sowie die Größenverteilung der Goldpartikel.....	59
Abbildung 19: TPR des unbehandelten Goldkatalysators 2 Au/TS-1 (PB19).	61
Abbildung 20: XPS-Spektrum der Au $f_{7/2}$ - Elektronen von 2Au/TS-1 (PB19).	62
Abbildung 21: XPS-Spektren von 2Au/TS-1 nach Präparation (PB15), Reduktion (PB16), Calcination (PB18) sowie Reduktion und Calcination (PB17).	63
Abbildung 22: XPS-Spektren von TS-1 (ohne Gold) nach verschiedenen Präparationsschritten ohne Precursor: unbehandelt, nach Präparation und nach Reduktion bzw. Calcination..	65
Abbildung 23: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm des 5Ru/C-Katalysators sowie seiner Modifikationen durch Promotierung mit Zinn bzw. Umwandlung in SCILL-Katalysatoren (Die Umsätze wurden von Reaktionszeiten von 15 min bis 4 h gemessen).	72
Abbildung 24: TEM-Bild und Partikelgrößenverteilung des im Trickle-Bed-Reaktors eingesetzten Silberkatalysators 9Ag/SiO ₂ (PB10).	80
Abbildung 25: Konzentrationsverlauf der Produkte beim Umsatz einer 0,1 molaren Linolsäurelösung bei Wasserstoffströmen von 1 nL/h bzw. 20 nL/h ($T = 165^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar, 50 nL/h Gas, 1 mL/min <i>n</i> -Decanlösung).	84
Abbildung 26: Gaschromatogramm der silylierten Trickle-Bed-Probe analysiert auf der Säule VF-5ms (60 Meter, Varian Inc.).	89
Abbildung 27: Gaschromatogramm der methylierten Trickle-Bed-Probe analysiert auf der Säule CP-SIL 88 (100 Meter).	90
Abbildung 28: Konzentrationsverlauf der Produkte beim Umsatz einer 0,1 molaren Linolsäurelösung an einem Rutheniumkatalysator bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ($T = 165^\circ\text{C}$ bzw. 140°C , $P = 3$ bar, 20 nL/h Ar, 1 mL/min bzw. 2 mL/min <i>n</i> -Decanlösung).	92
Abbildung 29: Umsatz und Selektivität zu den Hydrierprodukten und Isomerisierungsprodukten beim Einsatz eines Rutheniumkatalysators im Trickle-Bed-	

Reaktor bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. (T = 165°C bzw. 140°C, P = 3 bar, 20 nL/h Ar, 1 mL/min bzw. 2 mL/min n-Decanolösung).	93
--	----

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: CLA-Gehalt und Anteil an <i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11-CLA am Beispiel einiger ausgewählter Lebensmittel.	8
Tabelle 2: Variation der Reaktionsparameter bei der Isomerisierung von Linolsäure an Ru- Katalysatoren.	18
Tabelle 3: Prozessparameter für Isomerisierungsversuche im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor bei Silberkatalysatoren.	37
Tabelle 4: Parameter zur Berechnung der Dispersität und Partikelgröße der Aktivmetalle. ...	44
Tabelle 5: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Silberkatalysatoren.	46
Tabelle 6: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Silberkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	47
Tabelle 7: Umsatz und Selektivitäten beim Einsatz von Katalysatoren mit unterschiedlichem Silbergehalt nach 4 h Reaktionszeit.	49
Tabelle 8: Isomerisierung von Linolsäure an Silberkatalysatoren mit unterschiedlicher Vorbehandlung.	51
Tabelle 9: Umsatz und Selektivitäten nach 4 h bei verschiedenen Linolsäurekonzentrationen.	52
Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten für Linolsäure für verschiedene Temperaturen.	54
Tabelle 11: Umsatz und Selektivitäten nach Einsatz von verschiedenen Goldkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	56
Tabelle 12: Einfluss der Vorbehandlung auf die Isomerisierungseigenschaften von 2 Au/TS-1.	57
Tabelle 13: Goldkatalysatoren (2Au/TS-1) mit verschiedener Vorbehandlung bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Inertgas (N ₂).	58
Tabelle 14: XPS-Bestimmung der atomaren Element-Verhältnisse des TS-1 (ohne Gold) nach verschiedenen Behandlungen.	66
Tabelle 15: XPS-Bestimmung der atomaren Element-Verhältnisse des 2Au/TS-1 nach verschiedenen Formierungen.	66

Tabelle 16: Aktivität- und Selektivitätsdaten der zur Linolsäure-Isomerisierung genutzten Ruthenium-katalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	68
Tabelle 17: Umsatz und Selektivität der präparierten Rutheniumkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	69
Tabelle 18: Umsatz und Selektivität nach Einsatz von mit Zinn-promotierten Rutheniumkatalysatoren.	71
Tabelle 19: Umsatz und Selektivität nach Einsatz des durch ionische Flüssigkeiten zu SCILL-Katalysatoren modifizierten Rutheniumkatalysators.	72
Tabelle 20: Adsorbierter Wasserstoff bei Puls-Chemisorption an den Rutheniumkatalysatoren sowie die daraus berechnete Dispersität und Partikelgröße.	73
Tabelle 21: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Einsatz verschiedener industrieller Hydrierkatalysatoren (Johnson- Matthey) bzw. Lindlarkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	75
Tabelle 22: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung unter Einsatz verschiedener Kupferoxidkatalysatoren nach 4 h Reaktionszeit.	76
Tabelle 23: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung der jeweiligen Metallkatalysatoren mit höchster Ausbeute nach 4 h Reaktionszeit.	78
Tabelle 24: Umsatz und Selektivitäten beim Einsatz des Trickle-Bed-Katalysators (PB10) im Batch-Reaktor.	79
Tabelle 25: Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Wasserstoffströmen ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $p = 3$ bar, 1 mL/min 0,01 M Linolsäurelösung und 50 nL/h Gas, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO ₂).	82
Tabelle 26: Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,1 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Betriebszeiten ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $P = 3$ bar, 1 mL/min 0,01 M Linolsäurelösung 1,5 nL/h H ₂ und 48,5 nL/h Ar, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO ₂).	83
Tabelle 27: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,1 molarer Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei Wasserstoffströmen von 1 nL/h bzw. 20 nL/h ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $P = 3$ bar, 50 nL/h Gas, 1 mL/min <i>n</i> -Decanolösung, Katalysator: 16,5 g 9Ag/SiO ₂).	84
Tabelle 28: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 M Linolsäurelösung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen	

Fließgeschwindigkeiten der Linolsäurelösung ($T = 165^{\circ}\text{C}$, $P = 3$ bar, 1,5 nL/h H_2 und 48,5 nL/h Ar, Katalysator: 16,5 g $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$).....	85
Tabelle 29: Mittelwerte und Standardabweichung der Umsätze und Selektivitäten bei der Isomerisierung von 0,01 M Linolsäurelösung (1 mL/min) im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen ($P = 3$ bar, 1,5 nL/h H_2 und 48,5 nL/h Ar, Katalysator: 16,5 g $9\text{Ag}/\text{SiO}_2$).	
	86
Tabelle 30: Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei der Linolsäure-Isomerisierung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Drücken.	
	87
Tabelle 31: Vergleich der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten bei der Linolsäure-Isomerisierung im Trickle-Bed-Reaktor bei verschiedenen Kombinationen der Betriebsparameter.....	
	88
Tabelle 32: Selektivität und Umsatz bei der Isomerisierung von Linolsäure mit einem Ru-Katalysator im Trickle-Bed-Reaktor nach verschiedenen Betriebszeiten ($T = 165^{\circ}\text{C}$, 1 mL/min Linolsäurelösung und 20 nL/h Ar, Katalysator: 31,3 g $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$).	
	92
Tabelle 33: Selektivität und Umsatz bei der Isomerisierung von Linolsäure mit einem Ru-Katalysator im Trickle-Bed-Reaktor bei unterschiedlichen Betriebsparametern ($T = 165^{\circ}\text{C}$ bzw. 140°C , 1 mL/min bzw. 2 mL/min Linolsäurelösung und 20 nL/h Ar, Katalysator: 31,3 g $2,5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$).	
	94
Tabelle 34: Zusammensetzung der Fettsäuren im Sojaöl in Flächenprozent der GC-Peakflächen vor und nach 50 min Isomerisierung durch verschiedene Katalysatoren bei 200°C und Ethylenglykol als Wasserstoffquelle.....	
	96
Tabelle 35: Selektivität und Ausbeute zu CLAs und <i>trans</i> -Vaccensäure nach 50 min Isomerisierung durch einen Katalysator bei 200°C und Ethylenglykol als Wasserstoffquelle.	
	97

8.2 Kalibrierung der GC auf die verschiedenen Fettsäuren

Um die Spektren von Reaktionsmischungen auswerten zu können, müssen die Konzentrationen aller Substanzen anhand der Peakflächen bestimmbar sein. Hierzu wurden von allen Reinsubstanzen Lösungen in *n*-Decan hergestellt. Dabei wurden zum einen unterschiedliche Substanzmengen direkt eingewogen und in einer bestimmten Menge *n*-Decan gelöst, zum anderen wurde mit Hilfe der Lösung mit der höchsten Konzentration eine Verdünnungsreihe erstellt. Die Proben der Lösungen wurden gemäß dem in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Verfahren silyliert und unter den in Kapitel 4.3.1 angegebenen Bedingungen analysiert. Um Messfehler bei der Probenvorbereitung oder der Messung zu vermindern, wurden von allen Lösungen zwei Proben genommen, welche jeweils dreimal gemessen wurden.

Durch das Auftragen des Quotienten der Peakfläche der Kalibriersubstanz und des Standards Heptadecansäure gegen die Konzentration der Lösung ergeben sich die Kalibriergeraden.

Die folgenden Graphen zeigen diese für alle verwendeten Substanzen, wobei es sich bei den eingezeichneten Messpunkten um den Mittelwert aus den drei Messungen handelt und die entsprechende Abweichung eingezeichnet ist. Die Messungen waren dabei gut reproduzierbar und zeigten eine lineare Abhängigkeit. Die sich aus den Messungen ergebenden Kalibriergeraden sind mit ihrem Bestimmtheitsmaß für die Direkteinwaage und die Verdünnungsreihe in Abbildung A - 1 und Abbildung A - 9 wiedergegeben:

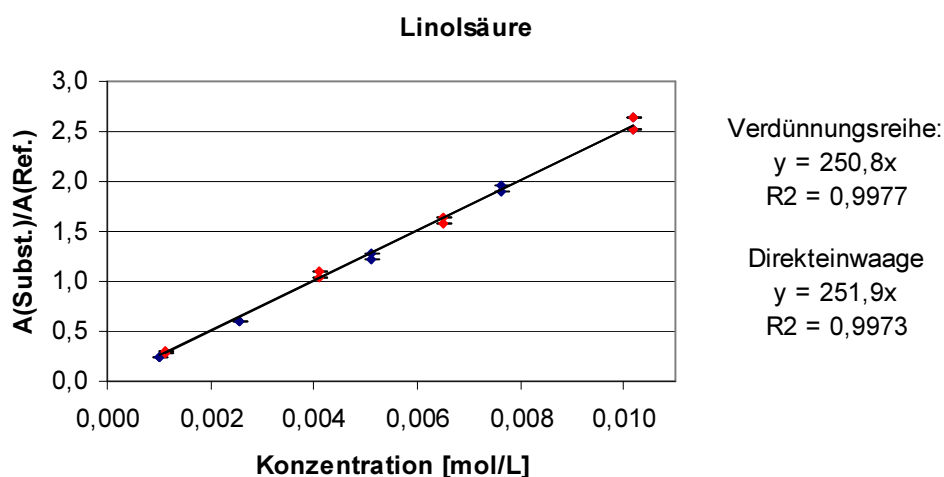
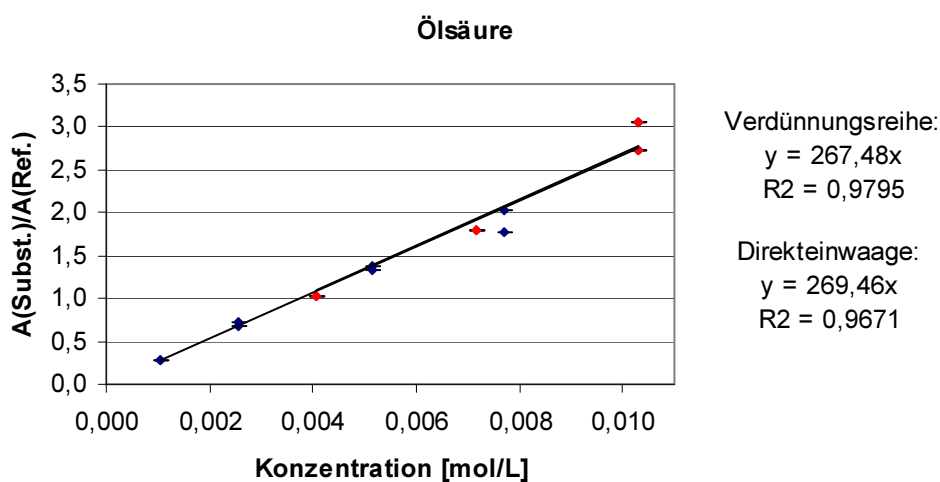


Abbildung A - 1: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der Linolsäure bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 1: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von Linolsäure in Abbildung A - 1.

	$c_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0102	2,51	0,09	2,64	0,06
	0,0051	1,23	0,02	1,28	0,04
	0,0025	0,59	0,01	0,60	0,00
	0,0010	0,24	0,00	0,24	0,01
	0,0076	1,91	0,03	1,95	0,03
Direkteinwaage:	0,0011	0,30	0,00	0,28	0,01
	0,0041	1,10	0,00	1,04	0,02
	0,0065	1,64	0,01	1,59	0,00
	0,0102	2,51	0,09	2,64	0,06

**Abbildung A - 2:** Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der Ölsäure bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).**Tabelle A - 2:** Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von Ölsäure in Abbildung A - 2.

	$c_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0103	3,05	0,08	2,74	0,05
	0,0052	1,33	0,01	1,38	0,02
	0,0026	0,67	0,01	0,72	0,01
	0,0010	0,27	0,01	0,28	0,00
	0,0077	2,02	0,01	1,78	0,03
Direkteinwaage:	0,0072	1,80	0,02	1,80	0,01
	0,0041	1,03	0,02	1,03	0,02
	0,0103	3,05	0,08	2,74	0,05

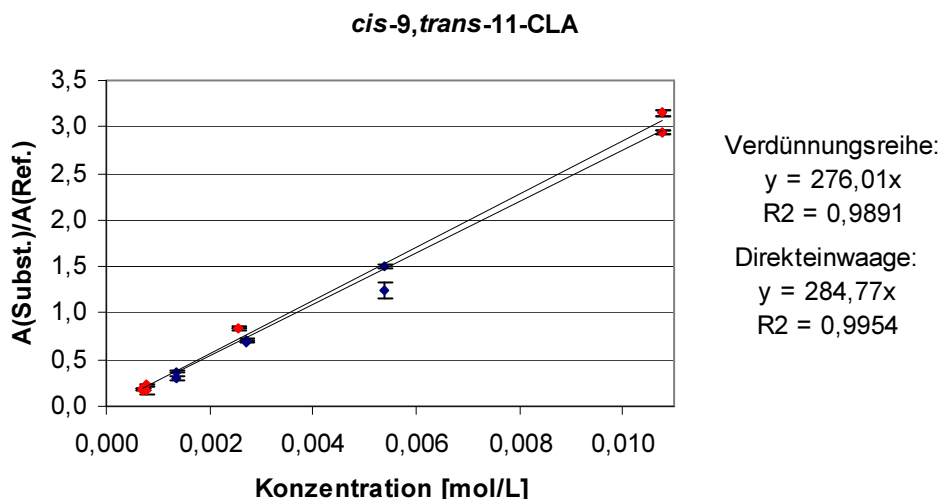


Abbildung A - 3: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *cis-9,trans-11-CLA* bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 3: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *cis-9,trans-11-CLA* in Abbildung A - 3.

	$c_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\bar{\varnothing} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\bar{\varnothing} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0108	3,15	0,03	2,94	0,03
	0,0054	1,25	0,08	1,50	0,02
	0,0027	0,70	0,02	0,69	0,01
	0,0013	0,31	0,02	0,37	0,01
Direkteinwaage:	0,0026	0,85	0,02	0,84	0,01
	0,0007	0,19	0,01	0,18	0,01
	0,0008	0,23	0,01	0,17	0,04
	0,0108	3,15	0,03	2,94	0,03

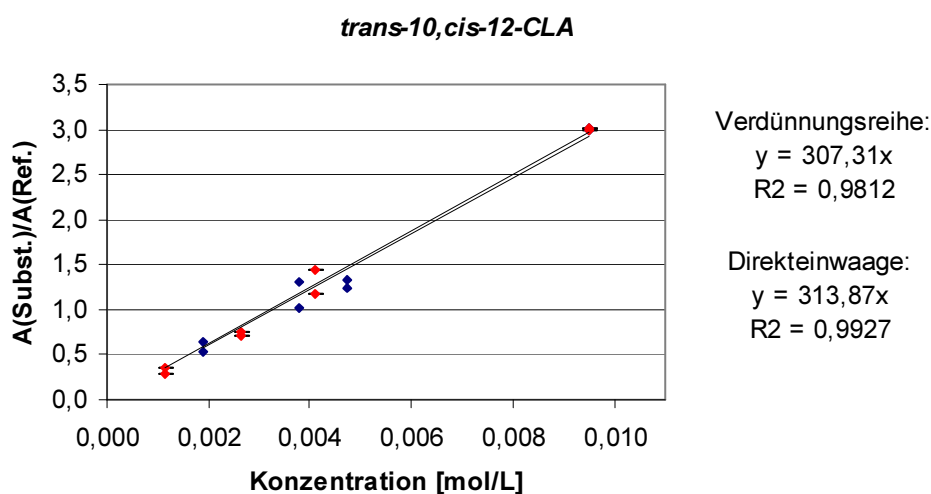
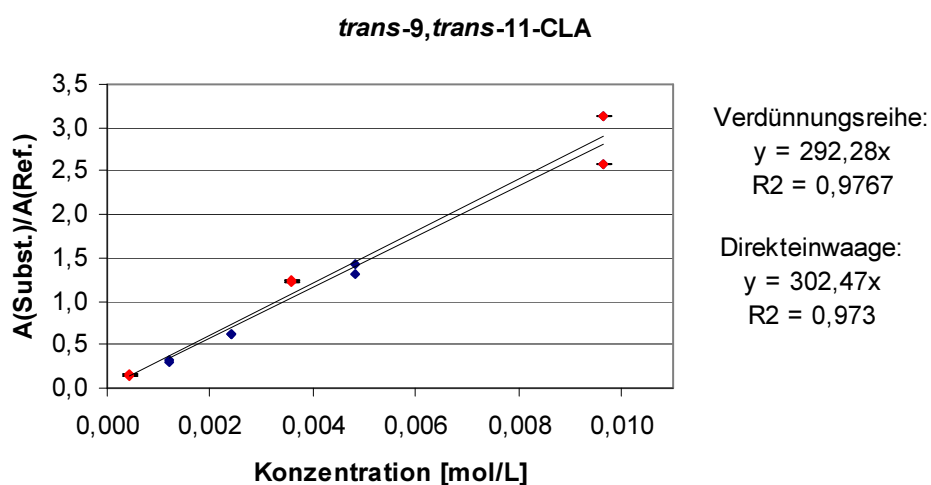


Abbildung A - 4: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *trans-10,cis-12-CLA* bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 4: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *trans*-10,*cis*-12-CLA in Abbildung A - 4.

	$C_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0095	3,01	0,01	2,99	0,09
	0,0019	0,52	0,03	0,65	0,02
	0,0038	1,30	0,01	1,01	0,03
	0,0047	1,33	0,03	1,25	0,03
Direkteinwaage:	0,0026	0,74	0,03	0,72	0,01
	0,0011	0,29	0,01	0,35	0,01
	0,0041	1,17	0,04	1,44	0,01
	0,0095	3,01	0,01	2,99	0,09

**Abbildung A - 5:** Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *trans*-9,*trans*-11-CLA bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).**Tabelle A - 5:** Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *trans*-9,*trans*-11-CLA in Abbildung A - 5.

	$C_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0096	3,13	0,07	2,58	0,02
	0,0048	1,31	0,02	1,43	0,02
	0,0024	0,63	0,01	0,62	0,03
	0,0012	0,33	0,02	0,31	0,02
Direkteinwaage:	0,0036	1,24	0,02	1,21	0,03
	0,0004	0,16	0,00	0,14	0,00
	0,0096	3,13	0,07	2,58	0,02

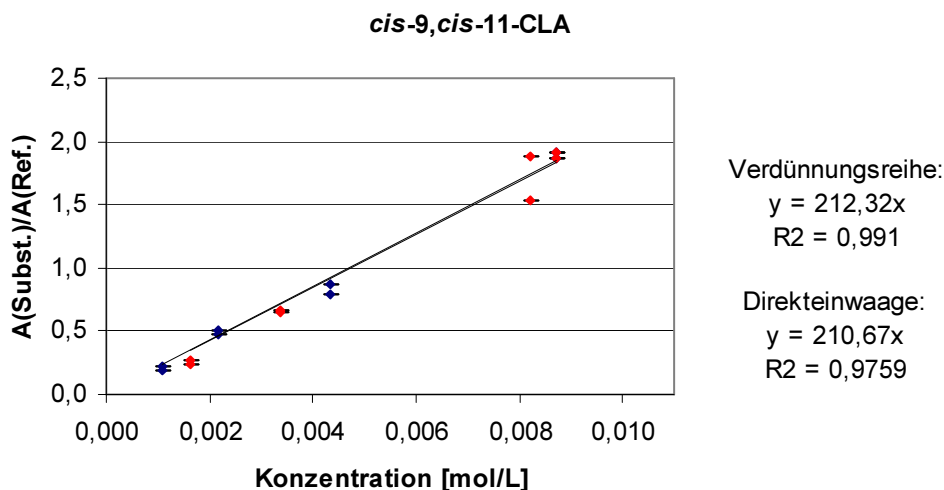


Abbildung A - 6: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *cis-9,cis-11-CLA* bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 6: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *cis-9,cis-11-CLA* in Abbildung A - 6.

	$C_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\bar{\varnothing} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\bar{\varnothing} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0087	1,92	0,03	1,86	0,03
	0,0043	0,86	0,03	0,79	0,01
	0,0022	0,51	0,01	0,47	0,01
	0,0011	0,22	0,01	0,19	0,00
Direkteinwaage:	0,0016	0,24	0,03	0,27	0,01
	0,0034	0,67	0,02	0,65	0,03
	0,0082	1,88	0,11	1,53	0,04
	0,0087	1,92	0,03	1,86	0,03

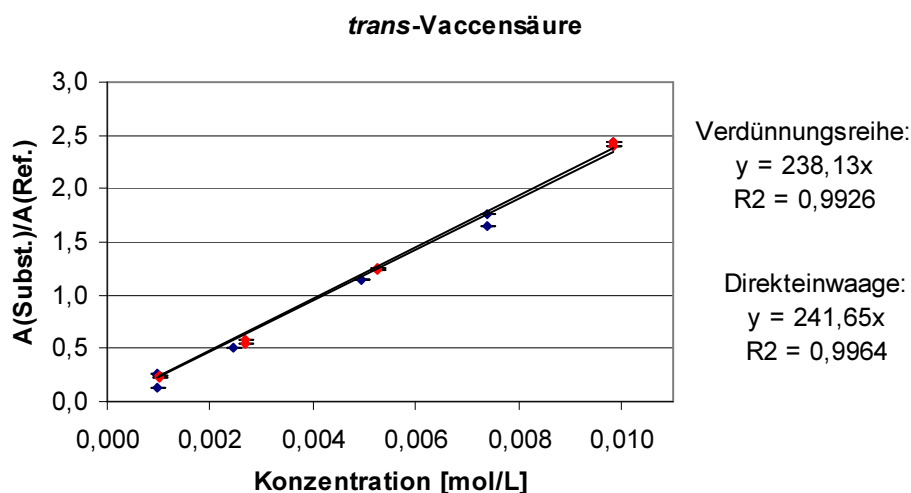
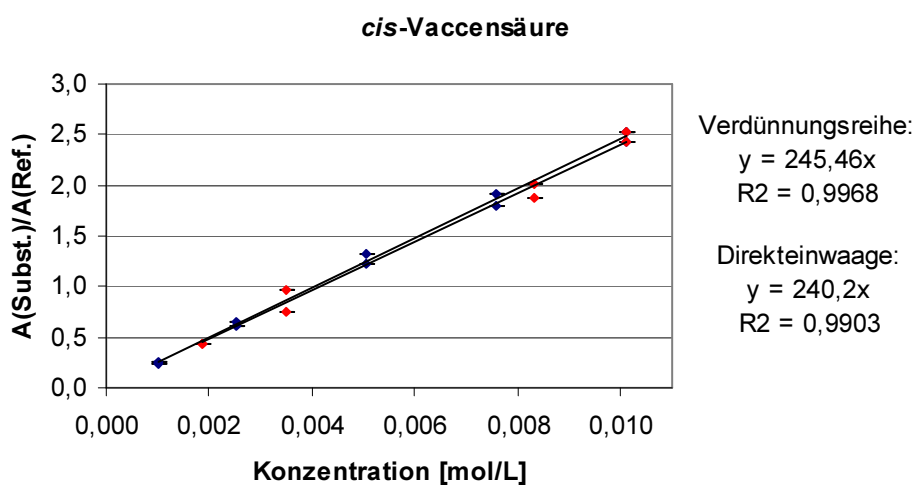


Abbildung A - 7: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *trans-Vaccensäure* bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 7: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *trans*-Vaccensäure in Abbildung A - 7.

	$c_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0098	2,40	0,01	2,43	0,03
	0,0049	1,14	0,02	1,14	0,03
	0,0025	0,00	0,00	0,51	0,01
	0,0010	0,27	0,00	0,13	0,03
Direkteinwaage:	0,0074	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,0098	2,40	0,01	2,43	0,03
	0,0052	1,23	0,00	1,25	0,00
	0,0027	0,55	0,00	0,58	0,01

**Abbildung A - 8:** Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der *cis*-Vaccensäure bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).**Tabelle A - 8:** Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von *cis*-Vaccensäure in Abbildung A - 8.

	$c_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\varnothing A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0101	2,52	0,01	2,43	0,00
	0,0051	1,31	0,01	1,23	0,00
	0,0025	0,66	0,00	0,61	0,00
	0,0010	0,24	0,00	0,26	0,00
	0,0076	1,79	0,03	1,92	0,00
Direkteinwaage:	0,0035	0,98	0,00	0,75	0,00
	0,0101	2,52	0,01	2,43	0,00
	0,0019	0,44	0,00	0,43	0,00
	0,0083	1,87	0,00	2,02	0,00

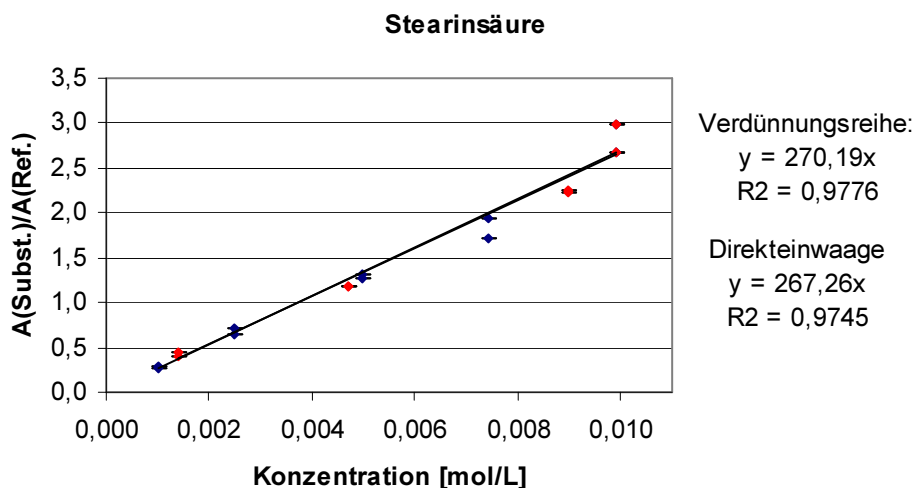


Abbildung A - 9: Geraden für die Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Referenzsubstanzen der Stearinsäure bestimmt durch Maßlösungen aus Verdünnungsreihen (♦) bzw. Direkteinwaage (♦).

Tabelle A - 9: Konzentrationen, Peak-Flächen-Verhältnis und Standardabweichung für die Kalibrierung von Stearinsäure in Abbildung A - 9.

	$C_{\text{(Subst.)}}$ [mol/L]	Probe 1		Probe 2	
		$\bar{\emptyset} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ	$\bar{\emptyset} A_{\text{Subst.}}/A_{\text{Ref.}}$	σ
Verdünnungsreihe:	0,0099	2,98	0,10	2,67	0,06
	0,0050	1,28	0,02	1,32	0,03
	0,0025	0,65	0,01	0,70	0,01
	0,0010	0,27	0,01	0,28	0,01
	0,0074	1,95	0,01	1,72	0,05
Direkteinwaage:	0,0090	2,24	0,04	2,24	0,01
	0,0047	1,17	0,04	1,17	0,03
	0,0014	0,44	0,01	0,40	0,01
	0,0099	2,98	0,10	2,67	0,06

8.2.1 Berechnung des Korrekturfaktors

Da die Peakfläche linear proportional zu der eingesetzten Stoffmenge ist, ergibt sich für den Quotienten aus Stoffmenge und Peakfläche einer Substanz eine Konstante K . Zudem lässt sich die Peakfläche der Substanz über das Verhältnis zur Peakfläche des Standards korrigieren, sodass gilt:

$$\frac{\left(\frac{n_{\text{Substanz,Referenz}}}{n_{\text{Standard,Referenz}}} \right)}{\left(\frac{A_{\text{Substanz,Referenz}}}{A_{\text{Standard,Referenz}}} \right)} = \frac{\left(\frac{n_{\text{Substanz,Probe}}}{n_{\text{Standard,Probe}}} \right)}{\left(\frac{A_{\text{Substanz,Probe}}}{A_{\text{Standard,Probe}}} \right)} = K \quad (6)$$

Aus der Messung einer Reaktionsprobe erhält man $A_{\text{Substanz,Probe}}$ und $A_{\text{Standard,Probe}}$. Die auf der linken Seite der Gleichung stehenden Werte sind somit bekannt und können in dem Korrekturfaktor K zusammengefasst werden. Da $n_{\text{Standard,Probe}}$ ebenfalls bekannt ist, lässt sich die Stoffmenge der Substanz in der Probe folgendermaßen berechnen:

$$n_{\text{Substanz,Probe}} = \frac{A_{\text{Substanz,Probe}}}{A_{\text{Standard,Probe}}} \cdot n_{\text{Standard,Probe}} \cdot K \quad (7)$$

Der Korrekturfaktor K lässt sich zudem über die Steigung m der Kalibriergeraden ermitteln:

$$c_{\text{Substanz,Probe}} = \frac{n_{\text{Substanz,Probe}}}{V} = \frac{A_{\text{Substanz,Probe}}}{A_{\text{Standard,Probe}}} \cdot \frac{1}{m} \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$K = \frac{V}{n_{\text{Standard,Probe}} \cdot m} \quad (9)$$

Somit lassen sich für alle Substanzen die Korrekturfaktoren berechnen.

Tabelle A - 10: Steigung der Kalibriergeraden durch den Ursprung und den resultierenden Korrekturfaktoren.

Substanz	Steigung			K
	Verdünnungsreihe	Direkteinwaage	Mittelwert	
Linolsäure	250,80	251,90	251,4	0,861
Ölsäure	267,48	269,46	268,5	0,806
cis-Vaccensäure	245,46	240,20	242,8	0,891
trans-Vaccensäure	238,13	241,65	239,9	0,902
Stearinsäure	270,19	267,26	268,7	0,805
cis-9,trans-11-CLA	276,01	284,77	280,4	0,772
trans-10,cis-12-CLA	307,31	313,87	310,6	0,697
trans-9,trans-11-CLA	292,28	302,47	297,4	0,728
cis-9,cis-11-CLA	212,32	210,67	211,5	1,023

8.2.2 Berechnung der Produktkonzentrationen

Die Konzentration der einzelnen Substanzen kann entweder über die Methode des internen Standards oder über die 100%-Methode erfolgen:

Methode des internen Standards:

$$c_{Subst,t} = \frac{A_{Substanz,Probe}}{A_{Standard,Probe}} \cdot \frac{V}{n_{Standard,Probe} \cdot K} \quad (10)$$

100%-Methode:

$$c_{Subst,t} = \frac{A_{Subst,t}}{\sum_i A_i} \cdot c_{LS,0} \quad (11)$$

8.2.3 Berechnung von Ausbeute, Selektivität und Umsatz

Nach der Bestimmung der Konzentration jeder einzelnen Substanz i zum Probenentnahmezeitpunkt t lässt sich mit Hilfe der Startkonzentration an Linolsäure $c_{LS,0}$ zuerst der Umsatz X und die Ausbeute Y berechnen:

$$X_{LS,t} = \frac{c_{LS,0} - c_{LS,t}}{c_{LS,0}} \quad (12)$$

$$Y_{i,t} = \frac{c_{i,t}}{c_{LS,0}} \quad (13)$$

Die Selektivität S ergibt sich aus Umsatz und Ausbeute:

$$S_{i,t} = \frac{Y_{i,t}}{X_{LS,t}} \quad (14)$$

8.2.4 Rechenbeispiel für Ausbeute, Selektivität und Umsatz

Im Folgenden soll die Berechnung der Ausbeute, der Selektivität und des Umsatzes anhand eines Rechenbeispiels basierend auf einem Gaschromatogramm veranschaulicht werden:

Das Gaschromatogramm zeigte für den Peak der Linolsäure eine Fläche von 10819 und für *cis-9,trans-11-CLA* eine Fläche von 5608 nach 4 h Reaktionszeit. Die übrigen Peaks sollen hier zur Vereinfachung nicht berücksichtigt werden. Insgesamt ergaben die Peaks von Linolsäure und aller Produkte eine Fläche von 34774. Da die Flächen linear proportional zu den Konzentrationen sind, entspricht die Gesamtfläche der Summe aller Fettsäurekonzentrationen und damit der zu Beginn eingesetzten Linolsäurekonzentration von 0,01 mol/L. Der Umsatz lässt sich somit über die Flächen berechnen:

$$X_{LS,t} = \frac{c_{LS,0} - c_{LS,t}}{c_{LS,0}} = \frac{A_{LS,gesamt} - A_{LS,t}}{A_{LS,gesamt}} = \frac{34774 - 10819}{34774} = 69\% \quad (15)$$

Aus der Gesamtfläche und den Peakflächen der einzelnen Produkte lässt sich die jeweilige Ausbeute berechnen. Für die Ausbeute von *cis-9,trans-11-CLA* ergibt sich:

$$Y_{c9t11-CLA,t} = \frac{c_{c9t11-CLA,t}}{c_{LS,0}} = \frac{A_{c9t11-CLA,t}}{A_{gesamt}} = \frac{5608}{34774} = 16\% \quad (16)$$

Aus Umsatz und Ausbeute ergibt sich die Selektivität von *cis-9,trans-11-CLA*:

$$S_{c9t11-CLA,t} = \frac{Y_{c9t11-CLA,t}}{X_{LS,t}} = \frac{16\%}{69\%} = 23\% \quad (17)$$

8.3 Kalibrierung der Gasströme des Batch- und Trickle-Bed-Reaktors

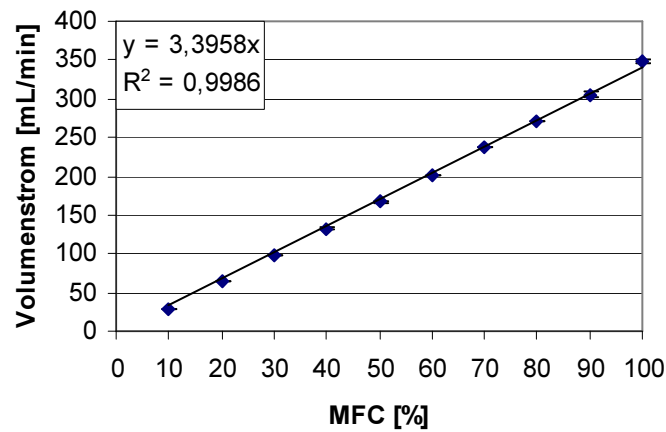


Abbildung A - 10: Kalibriergerade des MFCs für die Stickstoffzufuhr des Batch-Reaktors.

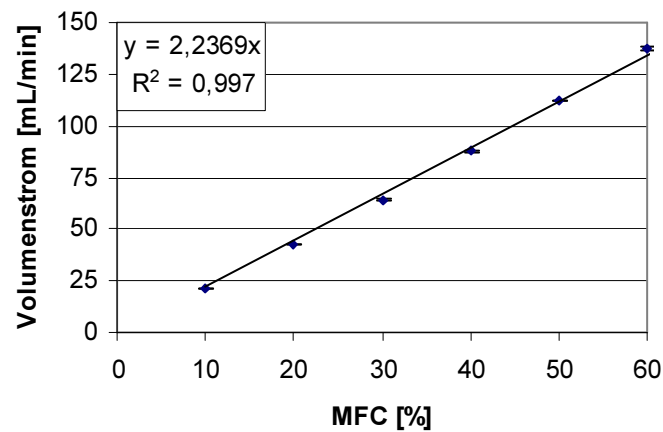


Abbildung A - 11: Kalibriergerade des MFCs für die Wasserstoffzufuhr des Batch-Reaktors.

Tabelle A - 11: Messwerte der Volumenströme und Standardabweichung für die Kalibrierung der MFCs des Batch-Reaktors.

MFC [%]	Stickstoff		Wasserstoff	
	[L/h]	σ	[L/h]	σ
10	29,0	0,1	103,4	0,3
20	63,8	0,1	47,0	0,1
30	98,6	0,1	30,4	0,0
40	132,8	0,2	22,6	0,0
50	166,6	0,1	18,0	0,0
60	200,8	0,3	14,9	0,0
70	237,4	0,3	-	-
80	271,2	0,5	-	-
90	305,3	3,2	-	-
100	347,4	2,6	-	-

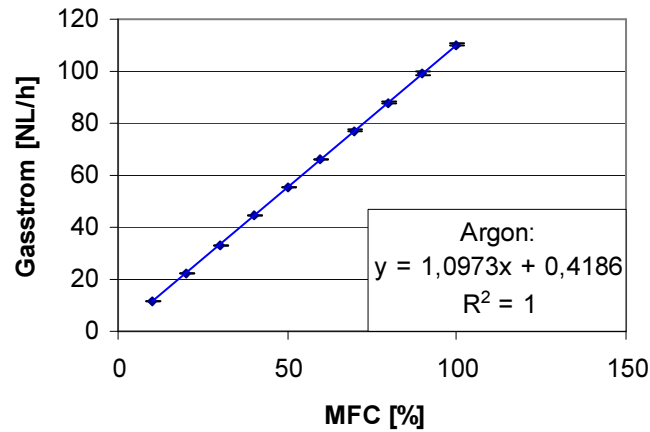


Abbildung A - 12: Kalibriergerade des MFCs für die Argonzufuhr des Trickle-Bed-Reaktors.

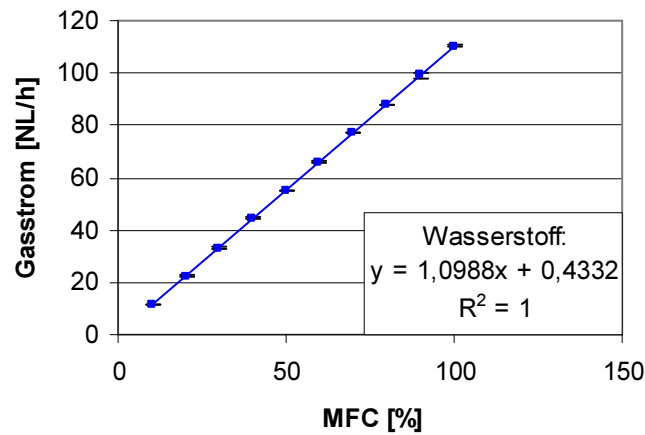


Abbildung A - 13: Kalibriergerade des MFCs für die Wasserstoffzufuhr des Trickle-Bed-Reaktors.

Tabelle A - 12: Messwerte der Volumenströme und Standardabweichung für die Kalibrierung der MFCs des Trickle-Bed-Reaktors.

MFC [%]	Argon		Wasserstoff	
	[L/h]	σ	[L/h]	σ
10	11,38	0,08	11,07	0,14
20	22,45	0,13	21,85	0,12
30	33,15	0,13	32,72	0,25
40	44,67	0,11	43,63	0,20
50	55,07	0,04	54,68	0,23
60	66,03	0,07	66,04	0,42
70	77,14	0,23	77,36	0,21
80	87,92	0,49	87,52	0,17
90	99,02	0,63	98,42	0,91
100	110,32	0,50	109,87	0,46

8.4 Fließbild und Betriebsweise des Trickle-Bed-Reaktors

Der Betrieb der Trickle-Bed-Anlage läuft wie folgt ab und wird durch das Fließbild in Abbildung A - 14 veranschaulicht:

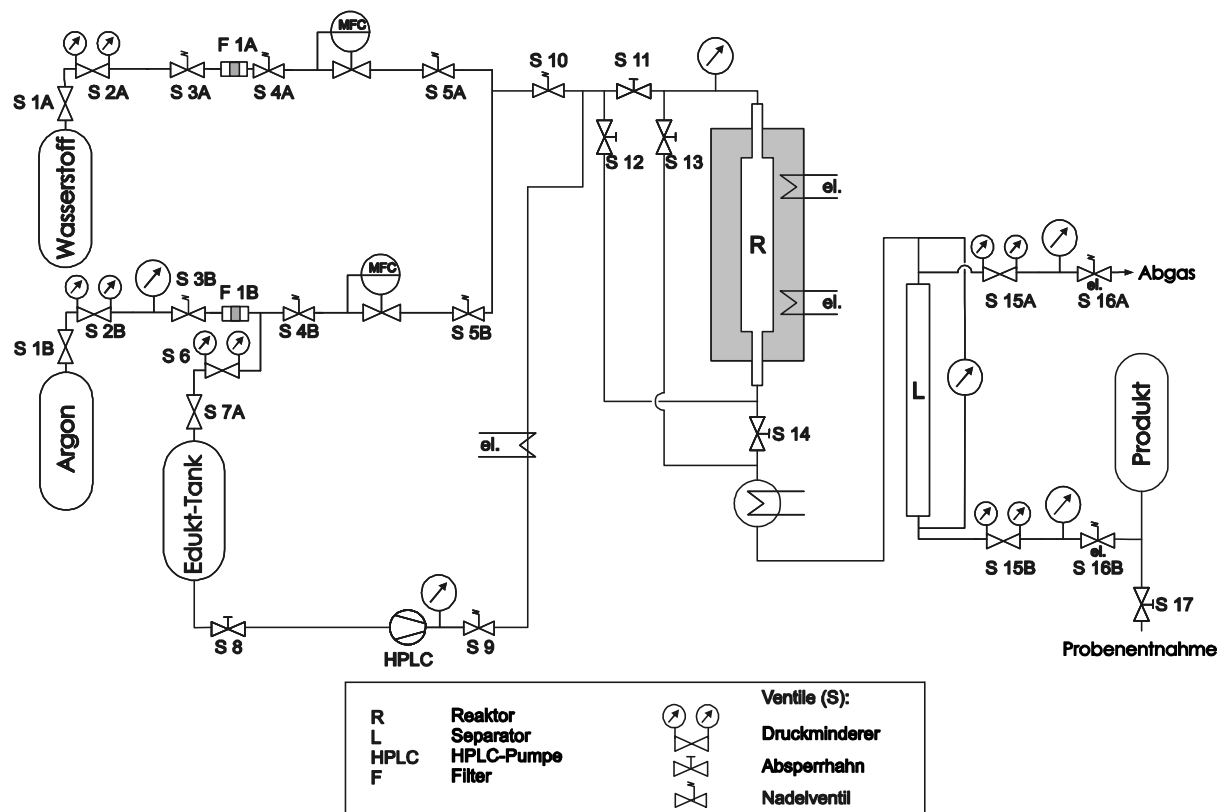


Abbildung A - 14: Fließschema der Trickle-Bed-Anlage.

Das benötigte Gas wird durch Öffnen des entsprechenden Absperrhahns **S 1** der Anlage zugeführt und mittels des Druckminderers **S 2** auf den benötigten Arbeitsdruck eingestellt. Aus Sicherheitsgründen befinden sich ein Filter **F 1** und drei Nadelventile **S 3**, **S 4** und **S 5** vor bzw. hinter dem jeweiligen MFC. Das Gas kann über diese und das Absperrventil **S 10** dem Reaktor zugeführt werden.

Die Lösung gelangt durch Öffnen des Ventils **S 8** zur HPLC-Pumpe. Bei Stillstand oder beim Anfahren der Anlage verhindert das geschlossene Ventil **S 9**, dass Gas aus der Anlage in die Pumpe gedrückt wird, was das Fördern von Flüssigkeit unterbinden würde.

Hinter dem Ventil **S 9** befindet sich ein elektrisch beheizbares Zuleitungsrohr, über das die Lösung vorgewärmt in den Reaktor **R** eingespeist wird. Dabei können je nach Stellung der Hähne **S 11** bis **S 14** die gasförmigen und flüssigen Edukte von oben oder unten in den Reaktor eingeleitet werden. Der Reaktor kann aufgrund des Aufbaus der Anlage entweder im

Gleichstrom von oben nach unten (Cocurrent Downflow) betrieben werden und damit als Trickle-Bed-Reaktor genutzt werden oder im Gleichstrom von unten nach oben (Cocurrent Upflow) betrieben werden, was einer Blasensäule entspricht.^[197] Die Verwendung des Reaktors erfolgte bei den Versuchen ausschließlich als Cocurrent Downflow. Dazu werden die Hähne **S 11** und **S 14** geöffnet, die Hähne **S 12** und **S 13** geschlossen. Nach dem Reaktor und dem Wärmetauscher gelangt die Lösung und das Gas in den Separator **L**.

Über das Motorregelventil **S 15A** und den Druckminderer **S 16A** wird aus dem Separator das Gas abgeführt und der Druck konstant gehalten. Das ausgelassene Gas wird in die Abgasleitung eingespeist. Am unteren Ende des Separators wird über das Motorregelventil **S 15B** und den Druckminderer **S 16B** die Lösung in den Produkttank abgeführt. Hinter dem Druckminderer kann über den Hahn **S 17** Lösung für Proben ausgeschleust werden, ohne dass der Anlagendruck beeinflusst wird.

8.4.1 Simulation des Strömungsprofils des Trickle-Bed-Reaktors

Berechnung LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) mit $V_{Kat} = 40 \text{ mL}$:

$$LHSV = \frac{\dot{V} \text{ (L/h)}}{V_{Kat} \text{ (L)}} \quad (18)$$

Berechnung der Volumen- und Massen-bezogenen Leerrohrgeschwindigkeit U_L mit A als durchflossener Querschnittsfläche des Reaktors ($0,00017 \text{ m}^2$):

$$U_L(\dot{V}) = \frac{\dot{V} \text{ (m}^3/\text{s)}}{A \text{ (m}^2\text{)}} \quad (19)$$

$$U_L(\dot{m}) = \frac{\dot{m} \text{ (kg/s)}}{A \text{ (m}^2\text{)}} \quad (20)$$

Tabelle A - 13: Fließgeschwindigkeiten der Flüssigphase im Trickle-Bed-Reaktor.

V [mL/min]	LHSV [1/h]	$U_L(V)$ [m/s]	$U_L(m)$ [kg/(m²s)]
1	1,5	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-2}$
2	3,0	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$
3	4,5	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-1}$
4	6,0	$3,86 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-1}$
5	7,5	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-1}$
6	9,0	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-1}$

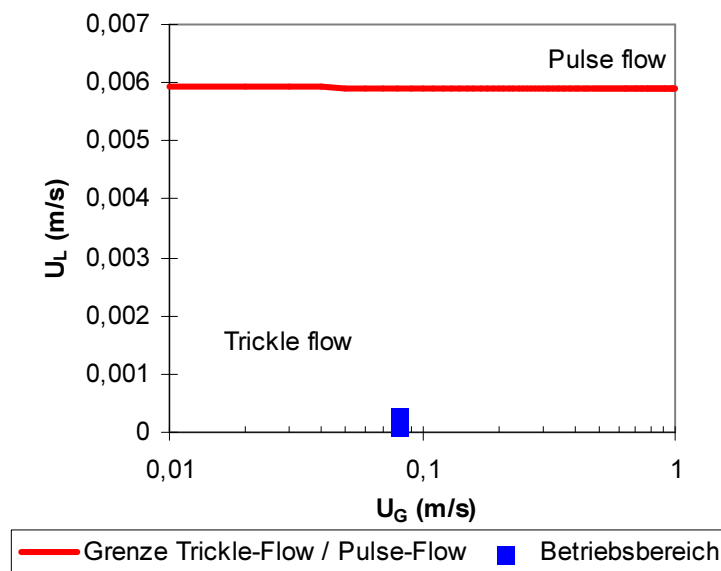
Tabelle A - 14: Fließgeschwindigkeiten der Gasphasen im Trickle-Bed-Reaktor.

V [nL/h]	GHSV [1/h]	$U_L(V)$ [m/s]	$U_{L,H_2}(m)$ [kg/(m ² s)]	$U_{L,N_2}(m)$ [kg/(m ² s)]	$U_{L,Ar}(m)$ [kg/(m ² s)]
20	500	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$
40	1000	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$
60	1500	$9,65 \cdot 10^{-2}$	$8,67 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$
80	2000	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-1}$
100	2500	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	$2,86 \cdot 10^{-1}$
120	3000	$1,93 \cdot 10^{-1}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-1}$	$3,44 \cdot 10^{-1}$

Tabelle A - 15: Phasen- und Schüttungseigenschaften für die Simulation.

Flüssigkeit:		Katalysatorschüttung:	
Dichte ρ [kg/m ³]	730	Partikelgröße [m]	0,001
Viskosität η [kg/(ms)]	0,001091	Sphärischer Faktor	0,7
Oberflächenspannung [kg/s ²]	0,0256	Porosität	0,48
Diffusionskoeffizient [m ² /s]*	$1 \cdot 10^{-9}$	Durchmesser [m]	0,016
		Höhe [m]	0,4
Gas:			
Dichte ρ [kg/m ³]	1,105	(40% H ₂ & 60% Ar, 1 bar 20°C)	
Viskosität η [kg/(ms)]*	$1,15 \cdot 10^{-5}$		
Diffusionskoeffizient [m ² /s]*	$7,79 \cdot 10^{-5}$		

* Abschätzungen der Werte

**Abbildung A - 15:** Betriebsbedingungen nach Simulation mit dem Programm Trickle-Bed-Simulator (Universität Laval).

8.5 Verwendete Katalysatoren und durchgeführte Versuche

Tabelle A - 16: Übersicht aller für die Linolsäure-Isomerisierung präparierten Katalysatoren.

Nr.	Aktivmetall	Träger	Precursor	Behandlung	Methode	Bemerkung
PB01	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	
PB02	9% Ag	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325	IW	
PB03	9% Ag, 1%Au	SiO ₂	Ag-Lactat	R325 / R300	IW / SI	
PB04	9% Ag, 1%Au	SiO ₂	Ag-Lactat	R325 / R300	IW / DPU	
PB05	9% Ag, 1%Au	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325 / R300	IW / SI	
PB06	9% Ag, 1%Au	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325 / R300	IW / DPU	
PB07	20% Ag	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325	IW	
PB08	9% Ag	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325	IW	
PB09	5% Ag	SiO ₂	AgO ₂ C(CH ₂ OCH ₂) ₃ H	R325	IW	
PB10	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Trickle-Bed
PB11	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Trickle-Bed
PB12	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Trickle-Bed
PB13	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Trickle-Bed
PB14	2% Au	TS-1	HAuCl ₄	C300	DP	
PB15	2% Au	TS-1	AuCl ₃	-	DP	
PB16	2% Au	TS-1	AuCl ₃	R300	DP	
PB17	2% Au	TS-1	AuCl ₃	R300 + C300	DP	
PB18	2% Au	TS-1	AuCl ₃	C300	DP	
PB19	2% Au	TS-1	AuCl ₃	-	DP	TS-1: TC9D06 H40/3a
PB20	2% Au	TS-1	AuCl ₃	-	DP	TS-1: SCH 901
PB21	2% Au	TS-1	AuCl ₃	-	DP	TS-1: SCH 756
PB22	2% Au	SiO ₂	AuCl ₃	-	DP	
PB23	2% Au	TiO ₂	AuCl ₃	-	DP	
PB24	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	
PB25	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	-	DP	
PB26	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Korngr.: 1-1,25 mm
PB27	2% Au	TS-1	AuCl ₃	-	DP	
PB28	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Korngr.: 1-0,7 mm
PB29	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Korngr.: 0,7-0,4 mm
PB30	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Korngr.: 0,4-0,2 mm
PB31	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	R325	IW	Korngr.: >0,2mm
PB32	2% Au	TS-1	AuCl ₃	R300	DP	
PB33	2% Au	TS-1	AuCl ₃	C300	DP	
PB34	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	C300	IW	
PB35	9% Ag	SiO ₂	Ag-Lactat	C325 + R325	IW	
PB36	5% Ru	C				20% [BMIM][NTf ₂]
PB37	5% Ru	C		R350		1% Sn
PB38	5% Ru	C				20% [BMIM][NTf ₂]
PB39	5% Ru	TiO ₂	Ru(acac) ₃	R350	Imp	
PB40	5% Ru	ZrO ₂	Ru(acac) ₃	R350	Imp	
PB41	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃	R350	Imp	
PB42	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃	R350	IW	2,5% Sn
PB43	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃	R350	IW	5% Sn
PB44	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃	R350	IW	1% Sn
PB45	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃			50% [BMIM][NTf ₂]
PB46	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃			100% [BMIM][NTf ₂]
PB47	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃			20% [BMPL][TfO]
PB48	5% Ru	C				20% [BMPL][TfO]

Nr.	Aktivmetall	Träger	Precursor	Behandlung	Methode	Bemerkung
PB49	1% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃	R350	Imp	Trickle-Bed
PB50	2,5% Ru	Al ₂ O ₃	Ru(acac) ₃			20% [BMIM][NTf ₂]
PB51	2% Au	Al ₂ O ₃	AuCl ₃	-	DP	

Vorbehandlung mit R = Reduktion und C = Calcination mit Temperatur in °C; Methoden: IW = Incipient Wetness, SI = Sol Immobilisation, DP = Deposit Precipitation, DPU = Deposit Precipitation with Urea und Imp = Imprägnierung.

Tabelle A - 17: Übersicht der verwendeten kommerziellen Katalysatoren.

Nr.	Aktivmetall	Träger	Nr. / Bezeichnung	Hersteller
I01	3-4% Ag	Al ₂ O ₃	AGSO18P	Johnson Matthey
I02	<25% Ni	SiO ₂	Pricat 9908	Johnson Matthey
I03	51% CuO	SiO ₂	Pricat Cu 51/8P	Johnson Matthey
I04	5% Ru	Aktivkohle	5 Ru/C (84031)	Fluka
I05	5% Ru	Al ₂ O ₃	5 Ru/C (84032)	Fluka
I06	5% Ru	Aktivkohle	Nr. 9025	Engelhard
I07	5% Ru	Aktivkohle	Nr. 9043	Engelhard
I08	5% Ru	Aktivkohle	Nr. DKS0003	Johnson Matthey
I09	5% Ru	Aktivkohle	5%Ru I3310	Johnson Matthey
I10	33% Cu	ZnO	Muster-Nr. 08-01098	Süd-Chemie
I11	67,3%CuO	ZnO	UN2881 Nr. Y41716	KataLeuna
I12	5%Pd+3,5%Pb	CaCO ₃	Lindlar-Kat CE407	Degussa
I13	89% Cu	SiO ₂	Nr. Y42022	KataLeuna
I14	70% Cu	SiO ₂	Nr. Y42538	KataLeuna
I15	5% Rh	Aktivkohle	G101 XSB/D	Degussa

Tabelle A - 18: Übersicht der verwendeten Katalysatoren aus den Beständen des Arbeitskreis.

Nr.	Aktivmetall	Träger	Vorbehandlung	Methode	Hersteller
AK01	9% Ag	SiO ₂	R325	IW	M. Kreich
AK02	20% Ag	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ (3:2)		IW	C. Volckmar
AK03	20% Ag	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ (4:1)		IW	C. Volckmar
AK04	1% Au	Al ₂ O ₃	C220	DPU	C. Mennemann
AK05	1% Au	Al ₂ O ₃		DPU	K. Lehnert
AK06	5,1% Ag	SiO ₂	R325	IW	M. Steffan
AK07	9% Ag	SiO ₂	C500,R325	IW	M. Steffan
AK08	9% Ag	SiO ₂ , largepore	R325	IW	M. Steffan
AK09	2,4% Ru	Al ₂ O ₃			M. Kreich
AK10	5% Ru	Al ₂ O ₃			M. Kreich
AK11	10% Ru	Al ₂ O ₃	R300	Imp	Y. Önal
AK12	4,2% Ru	SiO ₂	C200, R400	Imp	Y. Önal
AK13	1% Au, 0,5% Ag	Aktivkohle	R	SI	K. Lehnert
AK14	1% Au, 0,25% Ag	Black Pearls	R	SI	K. Lehnert
AK15	1% Au, 1% Ag	Black Pearls	-	SI	K. Lehnert
AK16	5% Au	Polyanilin			F. Klasovsky
AK17	1% Au	TS-1	C300	DP	C. Mennemann
AK18	1% Au	TiO ₂ , SiO ₂ (9:1)	C600, C300	IP	C. Mennemann
AK19	8% Au	TiO ₂ , SiO ₂ (3:1)	C650	IP	C. Mennemann
AK20	CuO	ZnO, Al ₂ O ₃		Oxalat-Gel	A. Bienholz
AK21	10% Au	TS-1	C300	DP	C. Mennemann
AK22	20% Au	Al ₂ O ₃	C220	DPU	C. Mennemann
AK23	2,75% Ru, Sn	Al ₂ O ₃	C300, R350		

Nr.	Aktivmetall	Träger	Vorbehandlung	Methode	Hersteller
AK24	2% Au	Fe ₂ O ₃	C300	SI	P. Kern
AK25	2% Au	MCM-41	C400	DPU	P. Kern
AK26	1% Au	CeO ₂	C300	DPU	P. Kern
AK27	2% Au	MnO ₂	C300	DPU	P. Kern
AK28	1% Au	MnO ₂ , CeO ₂ (6:1)		DPU	P. Kern
AK29	1% Au	TiO ₂ , SiO ₂		DPU	P. Kern
AK30	8% Au	TiO ₂ , SiO ₂	C680		P. Kern
AK31	2% Au	MnO ₂ , CeO ₂ (1:3)	C300	DPU	P. Kern
AK32	5% Au	Aktivkohle			K. Lehnert
AK33	0,5% Au	TiO ₂	C300	SI	P. Kern
AK34	2% Au	TS-1	C300	DP	V. Siozios
AK35	5% Au	Al ₂ O ₃		DP	D. Ruppert
AK36	1% Au	TS-1	C300	DP	V. Siozios
AK37	2% Au	TS-1	C400	DP	V. Siozios
AK38	1% Au/ 0,5% Ru	Black Pearls	R	SI	K. Lehnert
AK39	1% Au	TS-1	R300	DP	V. Siozios
AK40	5% Pd	CaCO ₃			F. Klasovsky
AK41	50% CuO	ZnO		Oxalat-Gel	A. Bienholz
AK42	CuO	SiO ₂	R	Oxalat-Gel	F. Schwab
AK43	2% Au	TS-1	-	DP	TU Chemnitz
AK44	1% Au	Aktivkohle	C350	SI	K. Lehnert
AK45	1% Ru	Al ₂ O ₃	R350	Imp	A. Bienholz

Vorbehandlung mit R = Reduktion und C = Calcination mit Temperatur in °C; Methoden: IW = Incipient Wetness, SI = Sol Immobilisation, DP = Deposit Precipitation, DPU = Deposit Precipitation with Urea und Imp = Imprägnierung.

8.5.1 Versuche und Messdaten der Batch-Reaktor-Experimente

Tabelle A - 19: Übersicht der durchgeführten Versuche im Batch-Reaktor unter Angabe des Katalysators, der eingesetzten Mengen und der Betriebsparameter.

Versuch Nr.	Katalysator		Aktivierung H ₂		m _{LS} [mg]	Reaktionsbedingungen		
	Nr.	Einwaage [mg]	T[°C]	Dauer [h]		T[°C]	Dauer [h]	unter H ₂
1	AK01	803	-	-	199	165	4	ja
2	AK01	804	-	-	198	165	4	ja
3	AK02	807	-	-	199	165	4	ja
4	AK03	804	-	-	199	165	4	ja
5	AK01	803	-	-	193	165	4	ja
6	AK04	805	165	2	193	165	4	ja
7	AK05	799	165	2	193	165	4	ja
8	AK06	801	-	-	193	165	4	ja
9	AK07	805	-	-	199	165	4	ja
10	AK08	802	-	-	195	165	4	ja
11	I08	1933	165	1	202	165	4	nein
12	I09	1774	165	1	203	165	4	nein
13	I06	1621	165	1	196	165	4	nein
14	I07	1926	165	1	193	165	4	nein
15	AK09	797	100	1	218	165	4	nein
16	AK10	161	100	1	48	165	4	nein
17	I04	606	100	1	150	165	4	nein
18	I05	408	100	1	104	165	4	nein

Versuch Nr.	Katalysator		Aktivierung H ₂		m _{LS} [mg]	Reaktionsbedingungen		
	Nr.	Einwaage [mg]	T[°C]	Dauer [h]		T[°C]	Dauer [h]	unter H ₂
19	AK11	801	100	1	191	165	4	nein
20	AK12	748	100	1	191	165	4	nein
21	PB01	804	-	-	197	165	4	ja
22	AK13	803	-	-	193	165	4	ja
23	AK14	391	-	-	98	165	4	ja
24	AK15	798	-	-	194	165	4	ja
25	PB02	803	-	-	219	165	4	ja
26	PB03	800	-	-	206	165	4	ja
27	PB04	810	-	-	207	165	4	ja
28	PB05	801	-	-	202	165	4	ja
29	PB06	808	-	-	203	165	4	ja
30	I06	1624	100	1	192	165	4	nein
31	PB07	802	-	-	200	165	4	ja
32	AK16	802	-	-	197	165	4	ja
33	PB02	805	-	-	210	165	4	ja
35	AK17	798	-	-	205	165	4	ja
36	AK18	799	-	-	203	165	4	ja
37	AK19	405	-	-	107	165	4	ja
38	PB01	802	-	-	1964	165	4	ja
39	PB01	803	-	-	9817	165	4	ja
40	I06	1624	165	1	202	165	4	nein
41	I06	1625	165	1	198	165	4	nein
42	I06	1625	165	1	199	165	4	nein
43	I06	1625	100	1	195	165	4	nein
44	AK20	406	-	-	108	165	4	ja
45	PB08	802	-	-	197	165	4	ja
46	PB09	799	-	-	192	165	4	ja
47	I06	1621	165	1	207	120	4	nein
48	PB10	801	-	-	195	165	4	ja
49	AK21	747	-	-	200	165	4	ja
50	AK22	802	-	-	200	165	4	ja
51	AK23	800	100	1	200	165	4	nein
53	AK24	800	-	-	202	165	4	ja
54	AK25	622	-	-	157	165	4	ja
55	AK26	800	-	-	199	165	4	ja
56	AK27	801	-	-	195	165	4	ja
57	AK28	800	-	-	202	165	4	ja
58	AK29	800	-	-	201	165	4	ja
59	AK30	544	-	-	136	165	4	ja
60	AK31	800	-	-	200	165	4	ja
61	AK32	801	-	-	199	165	4	ja
62	AK33	800	-	-	199	165	4	ja
63	AK34	800	-	-	199	165	4	ja
64	AK44	774	-	-	199	165	4	ja
65	I04	801	100	1	203	165	4	nein
66	AK45	801	100	1	201	165	4	nein
67	AK45	800	100	1	202	165	4	nein
68	I03	801	100	1	203	165	4	nein
69	I02	817	100	1	199	165	4	nein
70	I01	802	-	-	203	165	4	ja
71	AK35	801	-	-	199	165	4	ja
73	PB38	801	100	1	206	165	4	nein

Versuch Nr.	Katalysator		Aktivierung H ₂		m _{LS} [mg]	Reaktionsbedingungen		
	Nr.	Einwaage [mg]	T[°C]	Dauer [h]		T[°C]	Dauer [h]	unter H ₂
75	PB40	803	-	-	209	165	4	ja
76	PB39	805	-	-	209	165	4	ja
77	PB37	802	100	1	210	165	4	nein
78	PB42	803	100	1	209	165	4	nein
79	PB43	806	100	1	197	165	4	nein
80	PB45	804	100	1	222	165	4	nein
81	PB44	800	100	1	206	165	4	nein
82	PB46	800	-	-	208	165	4	ja
83	PB47	802	100	1	205	165	4	nein
84	PB48	803	100	1	203	165	4	nein
85	PB41	800	100	1	201	165	4	nein
86	AK36	801	-	-	204	165	4	ja
87	AK37	802	-	-	205	165	4	ja
88	AK38	800	-	-	210	165	4	ja
89	AK39	803	-	-	198	165	4	ja
90	I12	802	-	-	208	165	4	ja
91	AK40	795	-	-	216	165	4	ja
92	PB49	801	100	1	203	165	4	nein
93	PB50	802	100	1	199	165	4	nein
100	AK41	808	100	1	196	165	4	nein
101	I10	825	100	1	201	165	4	nein
102	I11	802	100	1	201	165	4	nein
103	AK42	805	100	1	194	165	4	nein
104	I13	803	100	1	196	165	4	nein
105	I14	802	100	1	194	165	4	nein
106	PB14	804	-	-	197	165	4	ja
107	PB14	801	-	-	201	165	4	ja
108	I14	806	165	1	198	165	4	nein
109	I03	803	165	1	196	165	4	nein
110	I11	800	165	1	203	165	4	nein
111	PB02	811	-	-	192	165	8	ja
112	PB02	806	-	-	195	145	8	ja
113	PB02	800	-	-	198	125	8	ja
114	PB15	798	-	-	191	165	4	ja
115	PB16	704	-	-	176	165	4	ja
116	PB17	802	-	-	195	165	4	ja
117	PB18	801	-	-	197	165	4	ja
118	PB19	797	-	-	207	165	4	ja
123	PB27	804	-	-	198	165	4	ja
124	PB27	800	100	1	195	165	4	ja
125	PB33	800	100	1	199	165	4	ja
126	PB32	800	100	1	199	165	4	ja
127	PB24	807	-	-	199	165	4	ja
128	TS-1	802	-	-	199	165	4	ja
129	PB25	800	-	-	200	165	4	ja
130	PB34	773	-	-	190	165	4	ja
131	PB30	803	-	-	197	165	4	ja
132	PB31	800	-	-	197	165	4	ja
133	PB29	802	-	-	196	165	4	ja
134	PB26	801	-	-	197	165	4	ja
135	PB28	805	-	-	194	165	4	ja
136	AK43	803	-	-	204	165	4	ja
137	PB35	804	-	-	194	165	4	ja

Tabelle A - 20: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 1.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	98	0	31	26	2
30	59	85	15	32	27	35
45	23	94	6	34	27	14
60	25	94	6	39	34	18
90	35	100	0	39	31	25
120	48	100	0	35	30	31
180	57	93	7	31	25	32
240	67	95	5	25	21	31

Tabelle A - 21: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 2.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	96	4	37	31	4
30	17	96	4	41	34	13
45	26	96	4	42	35	20
60	34	94	6	38	32	24
90	46	91	9	35	29	29
120	54	90	10	31	25	31
180	65	90	10	27	23	33
240	73	90	10	23	19	31

Tabelle A - 22: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 3.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	1	74	26	17	13	0
30	8	83	17	11	9	2
45	29	78	22	12	6	5
60	41	78	22	12	5	7
90	52	80	20	12	5	9
120	56	83	17	10	4	8
180	68	76	24	9	4	9
240	74	69	31	8	3	8

Tabelle A - 23: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 4.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	71	28	17	4	1
30	15	85	14	15	12	4
45	18	81	18	15	11	5
60	23	73	26	13	9	5
90	28	81	17	13	10	6
120	34	82	16	12	9	7
180	41	78	21	12	8	8
240	45	75	24	12	8	9

Tabelle A - 24: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 5.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	6	77	23	21	18	2
30	20	77	23	32	26	12
45	24	81	19	33	27	15
60	47	87	13	30	24	25
90	44	89	11	34	28	27
180	55	93	7	33	28	33
240	61	84	16	25	21	28

Tabelle A - 25: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 6.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	5	18	82	0	0	0
30	5	47	53	4	9	1
45	7	47	53	9	5	1
60	9	64	36	18	13	3
90	12	65	35	18	12	4
120	15	63	37	17	13	4
195	20	57	43	17	12	6
245	22	73	27	19	13	7

Tabelle A - 26: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 7.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
25	2	26	73	6	0	0
45	2	26	73	0	0	0
90	3	43	56	10	7	1
180	5	39	60	10	7	1
240	5	50	49	14	9	1

Tabelle A - 27: : Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 9.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	1	0	99	0	0	0
45	1	0	99	0	0	0
60	8	0	99	0	0	0
90	9	0	99	0	0	0
120	8	0	99	0	0	0
180	16	0	99	0	0	0
240	19	0	99	0	0	0

Tabelle A - 28: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 10.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	12	7	93	0	0	2
30	18	0	100	0	0	0
45	18	0	100	0	0	0
60	21	0	100	0	0	0
90	14	0	100	0	0	0
120	15	13	87	13	0	2
180	9	35	65	0	35	3
220	49	16	84	6	0	3

Tabelle A - 29: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 11.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	46	35	65	0	17	8
30	72	58	42	12	11	17
45	79	59	41	11	9	16
60	81	68	32	11	9	16
90	84	71	29	11	8	15
120	88	68	32	9	8	15
180	88	73	27	10	8	15
240	88	70	30	10	8	15

Tabelle A - 30: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 12.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	96	3	96	0	0	0
30	94	0	99	0	0	0
45	94	0	99	0	0	0
60	95	0	99	0	0	0
90	95	0	99	0	0	0
120	95	0	100	0	0	0
150	95	0	99	0	0	0
240	100	0	99	0	0	0

Tabelle A - 31: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 13.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	90	28	72	4	3	6
30	94	24	76	3	2	4
45	96	18	82	0	0	0
60	97	17	83	0	0	0
90	97	11	89	0	0	0
120	98	14	86	0	0	0
180	98	10	90	0	0	0
240	100	0	100	0	0	0

Tabelle A - 32: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 14.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	97	0	99	0	0	0
30	100	0	99	0	0	0
45	100	0	99	0	0	0
60	100	0	99	0	0	0
90	100	0	99	0	0	0
120	100	0	99	0	0	0
180	100	0	99	0	0	0
240	100	0	99	0	0	0

Tabelle A - 33: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 15.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	17	22	77	8	6	2
30	19	39	60	14	10	5
45	27	38	61	13	11	7
60	29	44	55	16	13	8
90	33	71	28	29	18	16
125	39	69	30	27	17	18
185	49	66	33	28	14	21
240	66	70	29	23	15	26

Tabelle A - 34: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 16.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	18	16	84	4	2	1
30	17	15	85	5	2	1
45	17	17	83	6	3	1
60	18	19	81	8	4	2
90	20	23	77	12	5	3
120	21	30	70	18	6	5
180	25	35	65	21	7	7
240	29	49	51	32	8	11

Tabelle A - 35: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 17.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	73	59	41	16	13	21
30	79	60	40	15	12	21
45	83	65	35	15	12	23
60	85	69	31	15	13	24
90	88	68	32	13	11	21
120	89	72	28	13	10	21
180	90	68	32	12	9	19
240	90	74	26	12	9	19

Tabelle A - 36: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 18.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	25	38	62	7	7	3
30	25	38	62	7	7	3
45	14	6	94	6	0	1
60	19	9	91	5	4	2
90	24	18	82	8	4	3
120	20	26	74	13	6	4
180	23	31	69	16	7	5
240	28	32	68	18	6	7

Tabelle A - 37: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 19.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	99	0	0	0
30	5	0	99	0	0	0
45	2	0	99	0	0	0
60	5	0	99	0	0	0
90	6	20	78	12	9	1
120	6	10	88	10	0	1
180	6	58	41	19	19	2
240	9	41	58	14	13	2

Tabelle A - 38: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 20.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	14	82	0	10	0
30	2	17	79	0	17	0
45	1	0	99	0	0	0
95	3	0	98	0	0	0
120	4	29	69	29	0	1
180	9	0	97	0	0	0
240	5	0	99	0	0	0

Tabelle A - 39: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 21.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	30	72	28	30	42	22
45	40	100	0	56	44	40
60	57	81	19	36	29	36
90	69	83	17	33	23	39
120	78	73	27	26	24	39
180	82	65	35	22	20	34

Tabelle A - 40: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 25.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	6	91	9	45	36	5
30	25	100	0	48	42	22
45	43	97	3	30	30	26
60	53	96	4	43	38	43
90	62	79	21	0	47	29
120	76	88	12	30	31	46
180	100	100	0	41	30	71
240	94	73	27	18	11	28

Tabelle A - 41: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 30.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	83	14	85	2	1	2
30	94	11	88	2	0	2
45	100	13	87	2	0	2
60	100	10	89	0	0	0
90	100	8	91	0	0	0
120	92	0	99	0	0	0
180	80	2	97	0	0	0
240	98	4	95	0	0	0

Tabelle A - 42: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 31.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	25	63	37	28	24	13
30	52	46	54	18	15	17
45	54	87	13	39	31	38
60	67	74	26	29	23	35
90	79	75	25	26	20	37
120	85	67	33	24	18	36
180	94	56	44	14	9	22
240	95	42	58	10	6	15

Tabelle A - 43: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 33.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	8	55	45	23	19	3
30	22	64	35	29	23	12
45	31	68	31	30	24	17
60	42	68	31	28	23	22
90	54	70	30	28	22	27
120	67	67	32	25	19	29
180	80	65	34	20	15	28
240	86	59	40	16	11	24

Tabelle A - 44: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 34.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	0	99	0	0	0
30	2	0	99	0	0	0
45	6	0	99	0	0	0
60	3	0	99	0	0	0
90	13	0	99	0	0	0
120	11	0	99	0	0	0
180	9	0	99	0	0	0
240	33	0	99	0	0	0

Tabelle A - 45: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 35.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	0	99	0	0	0
30	3	0	99	0	0	0
45	10	28	71	6	6	1
60	10	20	79	0	0	0
90	15	43	55	8	7	2
120	20	41	57	12	0	2
180	28	45	54	10	5	4
240	43	48	51	8	4	5

Tabelle A - 46: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 36.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	18	80	5	4	1
30	9	26	73	9	8	1
45	11	31	67	12	9	2
60	14	39	59	16	12	4
90	17	46	53	18	13	5
120	22	42	57	16	13	6
180	30	38	60	13	9	7
240	38	29	70	11	7	7

Tabelle A - 47: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 37.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	5	0	99	0	0	0
30	4	0	99	0	0	0
45	6	0	99	0	0	0
60	6	0	99	0	0	0
90	5	0	99	0	0	0
120	10	0	99	0	0	0
180	11	0	99	0	0	0
240	9	0	99	0	0	0

Tabelle A - 48: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 38.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	0	0	99	0	0	0
30	2	45	54	25	20	1
45	5	56	43	24	22	2
60	7	55	44	25	21	3
90	7	59	41	31	28	4
120	10	65	35	32	25	6
180	15	56	44	31	25	8
240	23	56	44	27	22	11

Tabelle A - 49: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 39.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	0	0	99	0	0	0
30	0	0	99	0	0	0
45	0	0	99	0	17	0
60	0	0	99	0	0	0
90	1	48	51	15	17	0
120	1	0	98	0	0	0
180	1	57	41	22	17	0
240	2	59	40	23	18	1

Tabelle A - 50: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 40.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
180	89	0	99	0	0	0
240	85	0	99	0	0	0

Tabelle A - 51: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 41.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
180	92	0	99	0	0	0
240	95	0	99	0	0	0

Tabelle A - 52: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 42.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
180	88	44	55	6	3	8
240	95	47	52	6	3	9

Tabelle A - 53: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 43.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
180	95	0	99	0	0	0
240	97	0	99	0	0	0

Tabelle A - 54: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 44.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	24	0	99	0	0	0
30	78	0	99	0	0	0
45	81	0	99	0	0	0
60	81	0	99	0	0	0
90	87	0	99	0	0	0
140	76	0	99	0	0	0
180	72	0	99	0	0	0
240	94	0	99	0	0	0

Tabelle A - 55: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 45.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	14	45	55	21	17	5
30	25	54	46	23	20	11
45	34	58	42	24	18	15
60	43	70	30	24	19	18
90	53	69	31	20	15	19
120	61	67	33	17	12	18
180	75	27	73	4	3	5
240	79	50	50	10	6	13

Tabelle A - 56: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 46.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	18	49	51	20	15	6
30	27	71	29	30	23	14
45	35	74	26	30	23	19
60	44	63	37	24	19	19
90	54	68	32	23	18	23
120	61	59	41	19	15	21
180	71	54	46	16	11	19
240	79	49	51	13	9	18

Tabelle A - 57: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 47.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	97	0	100	0	0	0
30	100	0	100	0	0	0
45	100	0	100	0	0	0
60	100	0	100	0	0	0
90	100	0	100	0	0	0
120	100	0	100	0	0	0
180	100	0	100	0	0	0
240	100	0	100	0	0	0

Tabelle A - 58: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 48.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	14	22	78	7	7	2
30	25	23	77	8	7	4
40	28	35	65	12	12	7
60	31	28	72	9	9	6
90	37	31	69	11	11	8
125	41	37	63	13	12	10
180	56	27	73	9	9	10
240	63	26	74	9	8	11

Tabelle A - 59: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 49.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	6	15	85	6	5	1
30	10	8	92	0	0	0
45	10	0	100	0	0	0
60	16	17	83	5	6	2
90	20	25	75	8	6	3
125	8	35	65	12	11	2
185	10	33	67	14	11	3
250	13	40	60	15	11	3

Tabelle A - 60: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 50.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	4	0	100	0	0	0
30	7	0	100	0	0	0
45	18	21	79	10	0	2
60	25	26	74	15	0	4
90	26	21	79	5	6	3
120	36	21	79	6	6	4
180	44	28	72	8	6	6
240	35	31	69	8	7	5

Tabelle A - 61: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 51.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	52	48	20	21	3
32	8	45	55	17	15	3
48	7	49	51	21	17	3
60	8	47	53	20	18	3
90	8	49	51	20	19	3
120	8	54	46	23	21	3
180	8	60	40	26	22	4
240	11	66	34	27	22	5

Tabelle A - 62: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 52.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
16	1	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
45	1	0	100	0	0	0
60	1	0	100	0	0	0
90	1	0	100	0	0	0
120	1	0	100	0	0	0
190	2	0	100	0	0	0
243	2	0	100	0	0	0

Tabelle A - 63: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 53.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	9	0	100	0	0	0
30	13	0	100	0	0	0
45	15	12	88	4	4	1
60	13	14	86	4	4	1
90	3	0	100	0	0	0
120	5	31	69	10	9	1
180	6	35	65	11	9	1
240	9	35	65	9	8	2

Tabelle A - 64: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 54.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	16	0	100	0	0	0
30	11	0	100	0	0	0
60	10	0	100	0	0	0
240	33	0	100	0	0	0

Tabelle A - 65: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 55.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	1	0	100	0	0	0
30	2	26	74	13	13	1
45	4	48	52	16	13	1
60	5	46	54	16	15	1
90	7	47	53	17	14	2
120	10	55	45	20	15	3
180	15	55	45	19	14	5
240	20	54	46	18	13	6

Tabelle A - 66: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 56.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	11	0	100	0	0	0
30	15	10	90	3	2	1
45	5	35	65	13	9	1
60	6	40	60	15	10	2
90	8	52	48	17	13	2
120	11	49	51	17	12	3
180	15	52	48	17	13	5
240	20	54	46	17	13	6

Tabelle A - 67: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 57.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
17	1	0	100	0	0	0
30	3	42	58	15	11	1
45	4	55	45	18	15	1
60	5	51	49	17	14	1
90	6	57	43	19	15	2
180	6	36	64	13	10	1
240	6	15	85	9	6	1

Tabelle A - 68: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 58.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	9	0	100	0	0	0
30	12	0	100	0	0	0
45	9	0	100	0	0	0
60	10	0	100	0	0	0
90	11	0	100	0	0	0
120	17	38	62	21	17	7
180	31	37	63	16	11	8
240	18	0	100	0	0	0

Tabelle A - 69: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 59.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	7	0	100	0	0	0
45	7	0	100	0	0	0
60	7	0	100	0	0	0
90	9	0	100	0	0	0
120	17	0	100	0	0	0
180	30	0	100	0	0	0
240	23	0	100	0	0	0

Tabelle A - 70: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 60.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	2	0	100	0	0	0
45	4	35	65	12	11	1
60	4	38	62	14	13	1
90	6	46	54	15	13	2
120	7	48	52	16	13	2
180	10	43	57	14	11	3
240	12	49	51	15	12	3

Tabelle A - 71: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 61.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	12	0	100	0	0	0
30	10	0	100	0	0	0
45	9	3	97	0	0	0
60	8	0	100	0	0	0
90	11	7	93	2	2	0
117	20	8	92	2	2	1
180	23	8	92	2	2	1
240	23	10	90	2	2	1

Tabelle A - 72: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 62.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	39	61	11	12	1
30	3	39	61	9	11	1
45	5	0	100	0	0	0
60	4	49	51	8	8	1
120	5	40	60	7	7	1
180	6	46	54	8	7	1
240	7	42	58	6	5	1

Tabelle A - 73: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 63.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	10	16	84	6	5	1
30	14	31	69	11	8	3
45	6	0	100	0	0	0
60	25	43	57	16	11	7
90	29	62	38	23	16	11
120	36	59	41	21	14	13
180	48	64	36	20	14	16
240	61	66	34	17	11	17

Tabelle A - 74: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 64.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	22	34	66	8	7	3
30	24	60	40	10	8	4
45	26	61	39	10	9	5
60	31	69	31	10	8	6
90	37	66	34	10	7	6
120	42	67	33	9	6	7
240	55	58	42	7	5	7

Tabelle A - 75: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 65.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	88	63	37	8	6	12
30	91	66	34	7	5	11
45	94	68	32	7	5	11
60	95	68	32	6	4	10
90	95	69	31	6	4	10
120	96	61	39	6	4	10
180	96	68	32	6	4	9
240	97	68	32	6	3	9

Tabelle A - 76: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 66.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	16	62	38	25	16	7
30	29	74	26	32	18	14
45	40	78	22	33	18	21
60	49	80	20	33	17	25
90	61	81	19	32	17	30
120	69	82	18	31	16	32
180	79	82	18	28	20	37
240	85	83	17	25	14	33

Tabelle A - 77: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 67.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	77	70	30	24	16	31
45	83	72	28	24	14	32
60	86	73	27	24	14	33
90	88	74	26	24	14	33
120	89	74	26	22	13	32
180	91	75	25	21	12	30
240	91	76	24	5	7	11

Tabelle A - 78: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 68.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	4	44	56	13	12	1
30	4	48	52	25	23	2
45	4	54	46	27	26	2
60	5	60	40	28	31	3
90	6	72	28	33	39	4
120	10	76	24	33	37	7
180	13	81	19	34	39	10
240	16	85	15	37	42	13

Tabelle A - 79: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 69.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	81	75	25	14	10	19
30	87	71	29	11	8	17
45	92	69	31	10	6	15
60	93	68	32	9	6	14
90	95	63	37	8	5	12
120	95	66	34	8	5	12
180	95	63	37	8	4	11
240	96	62	38	7	4	11

Tabelle A - 80: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 70.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	17	0	100	0	0	0
30	16	0	100	0	0	0
45	18	0	100	0	0	0
60	19	0	100	0	0	0
90	23	6	94	3	3	1
120	22	7	93	4	3	2
180	22	11	89	6	5	2
240	24	17	83	8	6	3

Tabelle A - 81: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 71.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	0	100	0	0	0
30	17	0	100	0	0	0
45	29	9	91	0	0	0
60	33	17	83	0	0	0
90	46	23	77	0	0	0
120	46	0	100	0	0	0
183	61	8	92	0	0	0
240	71	13	87	0	0	0

Tabelle A - 82: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 73.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	92	82	18	19	17	34
30	96	88	12	15	12	26
45	96	86	14	14	10	23
60	97	86	14	12	8	20
90	97	86	14	11	7	18
120	97	84	16	11	6	16
180	97	83	17	10	5	15
240	98	82	18	10	5	15

Tabelle A - 83: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 74.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	14	58	42	11	8	3
30	9	62	38	26	19	4
45	13	72	28	29	20	7
60	18	72	28	29	20	9
150	28	68	32	28	19	13
180	44	59	41	21	14	16
240	48	78	22	28	20	23

Tabelle A - 84: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 75.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	100	0	0	0
30	5	0	100	0	0	0
45	5	0	100	0	0	0
60	6	0	100	0	0	0
90	7	0	100	0	0	0
120	10	9	91	5	0	0
180	10	18	82	7	0	1
240	14	16	84	5	0	1

Tabelle A - 85: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 76.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	10	56	44	21	16	4
30	16	59	41	21	16	6
45	27	56	44	18	13	9
60	37	56	44	16	11	10
90	53	48	52	12	8	10
120	62	40	60	9	6	9
180	76	30	70	5	3	7
240	82	22	78	4	2	5

Tabelle A - 86: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 77.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	65	65	35	22	17	25
30	75	72	28	21	16	28
45	80	74	26	19	14	26
60	82	75	25	17	13	25
90	85	75	25	15	11	22
120	89	76	24	13	10	20
180	90	73	27	12	8	18
240	91	71	29	11	7	17

Tabelle A - 87: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 78.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	11	56	44	15	12	3
30	18	65	35	16	13	5
45	25	66	34	16	12	7
60	32	66	34	15	12	9
90	41	67	33	14	12	11
120	49	66	34	14	11	12
180	63	66	34	12	10	14
240	70	65	35	11	9	14

Tabelle A - 88: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 79.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	12	68	32	17	14	4
30	24	71	29	16	13	7
45	32	70	30	15	12	9
60	40	70	30	14	12	10
90	51	70	30	13	10	12
120	61	71	29	12	10	13
180	73	70	30	11	8	14
240	81	70	30	10	8	14

Tabelle A - 89: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 80.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	5	41	59	16	14	1
30	7	52	48	18	16	3
45	10	54	46	19	17	3
60	12	55	45	20	17	4
90	14	64	36	24	20	6
120	17	66	34	25	21	8
180	23	68	32	26	21	11
240	29	73	27	27	21	14

Tabelle A - 90: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 81.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	14	70	30	20	16	5
30	25	70	30	19	14	8
45	33	73	27	18	15	11
60	41	71	29	17	13	12
90	52	71	29	16	12	14
120	60	71	29	15	11	15
180	71	71	29	13	10	16
240	78	70	30	12	9	16

Tabelle A - 91: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 82.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	22	19	81	7	4	2
30	39	15	85	6	3	3
45	53	14	86	5	2	4
60	65	12	88	5	2	4
90	80	9	91	3	1	4
120	89	7	93	2	1	3
180	96	3	97	1	0	1
240	98	1	99	0	0	0

Tabelle A - 92: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 83.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	14	48	52	16	14	4
30	20	66	34	21	18	8
45	27	73	27	23	19	11
60	35	77	23	24	19	15
90	48	79	21	23	18	20
120	59	80	20	22	17	23
180	74	80	20	21	15	26
240	82	80	20	19	13	26

Tabelle A - 93: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 84.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	53	62	38	21	18	20
30	63	68	32	21	18	24
45	68	70	30	20	17	26
60	72	71	29	20	17	26
90	77	73	27	19	15	26
120	78	71	29	18	15	25
180	85	76	24	16	12	24
240	88	76	24	14	11	22

Tabelle A - 94: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 85.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	25	43	57	12	10	6
30	27	58	42	20	15	10
45	36	63	37	23	16	14
60	43	67	33	24	17	18
90	55	71	29	25	16	23
120	64	73	27	24	16	26
180	77	73	27	22	14	28
240	84	72	28	20	13	28

Tabelle A - 95: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 86.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	0	100	0	0	0
30	5	0	100	0	0	0
45	7	0	100	0	0	0
60	8	0	100	0	0	0
90	10	6	94	6	0	1
120	13	9	91	6	4	1
180	16	10	90	6	4	2
240	18	5	95	5	0	1

Tabelle A - 96: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 87.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	20	54	46	17	13	6
30	35	59	41	16	12	10
45	50	60	40	15	10	13
60	64	59	41	13	9	14
90	76	55	45	11	7	13
120	85	49	51	9	5	12
180	91	38	62	6	3	8
240	96	27	73	4	1	5

Tabelle A - 97: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 88.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	12	78	22	33	30	7
30	23	68	32	24	22	11
45	29	74	26	24	22	13
60	34	77	23	21	19	13
90	40	79	21	19	17	14
120	45	79	21	16	15	14
180	49	76	24	15	13	14
240	54	76	24	14	12	14

Tabelle A - 98: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 89.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	8	0	100	0	0	0
30	9	0	100	0	0	0
45	7	0	100	0	0	0
60	8	0	100	0	0	0
90	10	9	91	4	3	1
120	10	8	92	4	3	1
180	14	10	90	5	3	1
240	18	11	89	5	3	1

Tabelle A - 99: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 90.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	98	0	100	0	0	0
30	99	0	100	0	0	0
45	99	0	100	0	0	0
60	99	0	100	0	0	0
90	99	0	100	0	0	0
120	99	0	100	0	0	0
180	99	0	100	0	0	0
240	99	0	100	0	0	0

Tabelle A - 100: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 91.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	99	0	100	0	0	0
30	100	0	100	0	0	0
45	100	0	100	0	0	0
60	100	0	100	0	0	0
90	100	0	100	0	0	0
120	100	0	100	0	0	0
180	100	0	100	0	0	0
240	100	0	100	0	0	0

Tabelle A - 101: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 100.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	1	55	45	0	55	1
30	14	0	100	0	0	0
45	4	52	48	0	0	0
60	4	74	26	24	26	2
90	5	56	44	17	19	2
120	5	48	52	18	18	2
180	6	45	55	12	17	2
240	7	42	58	14	13	2

Tabelle A - 102: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 101.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	23	77	11	12	1
30	3	44	56	23	22	1
45	4	51	49	21	22	2
60	4	65	35	25	27	2
90	6	64	36	23	26	3
120	7	72	28	27	30	4
180	8	74	26	28	33	5
240	9	74	26	29	31	6

Tabelle A - 103: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 102.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	42	58	12	14	1
30	2	42	58	22	20	1
45	2	48	52	24	24	1
60	2	64	36	27	25	1
90	3	70	30	26	28	2
180	9	69	31	19	20	4
240	8	25	75	12	13	2

Tabelle A - 104: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 103.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	0	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
60	0	0	100	0	0	0
90	0	0	100	0	0	0
120	0	0	100	0	0	0
180	1	45	55	13	15	0
240	2	51	49	16	16	0

Tabelle A - 105: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 104.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	1	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
45	1	0	100	0	0	0
60	1	0	100	0	0	0
90	0	0	100	0	0	0
120	1	0	100	0	0	0
180	1	0	100	0	0	0
240	1	40	60	14	12	0

Tabelle A - 106: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 105.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	0	0	100	0	0	0
30	2	0	100	0	0	0
45	1	0	100	0	0	0
60	1	0	100	0	0	0
90	1	0	100	0	0	0
120	11	5	95	3	0	0
180	3	54	46	21	17	1
240	5	47	53	20	18	2

Tabelle A - 107: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 106.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	30	70	7	6	0
30	5	29	71	6	6	1
45	7	27	73	7	5	1
90	11	29	71	6	5	1
125	13	30	70	6	5	1
190	17	29	71	6	4	2
240	22	26	74	5	4	2

Tabelle A - 108: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 107.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	11	37	63	12	8	2
30	23	51	49	12	7	4
45	39	58	42	11	8	7
90	71	50	50	8	5	9
120	84	39	61	6	3	7
240	96	7	93	1	0	1

Tabelle A - 109: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 108.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	47	45	55	8	4	6
30	47	50	50	8	5	6
45	46	51	49	9	6	7
60	46	54	46	9	6	7
90	47	53	47	9	5	7
120	46	54	46	9	6	7
180	48	57	43	10	6	8
240	48	57	43	10	6	8

Tabelle A - 110: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 109.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	56	57	43	12	12	13
30	100	2	98	0	0	1
45	5	38	62	9	9	1
60	4	48	52	9	9	1
90	4	61	39	23	14	2
135	6	40	60	15	9	1
180	5	46	54	13	10	1
240	5	47	53	15	10	1

Tabelle A - 111: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 110.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	18	66	34	17	14	6
30	19	65	35	17	14	6
45	20	69	31	19	16	7
60	18	68	32	19	16	6
90	21	70	30	19	16	7
120	24	68	32	17	15	8
180	21	70	30	19	17	8
240	24	66	34	18	17	8

Tabelle A - 112: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 111.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	5	28	72	9	8	1
30	13	50	50	22	17	5
45	22	64	36	27	22	11
60	31	63	37	25	20	14
90	48	56	44	20	16	17
120	63	55	45	18	14	20
180	81	52	48	13	10	19
240	85	51	49	13	9	18

Tabelle A - 113: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 112.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	8	26	74	6	4	1
30	11	32	68	11	9	2
45	20	28	72	12	9	4
60	21	52	48	24	18	9
90	34	46	54	21	16	13
120	45	51	49	22	17	18
180	57	47	53	20	15	20
240	67	44	56	18	14	21

Tabelle A - 114: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 113.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	8	31	69	8	6	1
30	9	30	70	9	6	1
45	9	29	71	10	8	2
60	8	33	67	13	10	2
90	12	43	57	20	16	4
120	16	46	54	22	17	6
180	23	55	45	25	20	10
240	35	54	46	23	19	15

Tabelle A - 115: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 114.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	44	56	19	15	2
30	19	68	32	29	22	10
45	32	75	25	29	21	16
60	100	71	29	27	19	46
90	38	78	22	28	20	18
120	42	77	23	27	20	19
180	42	78	22	26	19	19
240	43	78	22	25	19	19

Tabelle A - 116: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 115.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	17	34	66	7	6	2
45	29	41	59	10	8	5
60	98	1	99	0	0	0
120	68	46	54	8	5	9
180	87	31	69	5	4	8
240	92	20	80	3	2	5

Tabelle A - 117: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 116.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	4	83	17	20	12	1
45	12	86	14	19	10	4
60	19	95	5	20	11	6
90	41	100	0	18	10	11
120	55	99	1	16	8	13
180	69	97	3	13	4	11
240	84	64	36	8	0	7

Tabelle A - 118: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 117.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
30	37	44	56	10	8	7
45	51	65	35	13	10	12
90	79	61	39	10	6	12
120	89	53	47	8	4	11
180	94	39	61	6	2	8

Tabelle A - 119: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 118.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	18	14	86	3	2	1
30	17	18	82	6	3	2
45	9	44	56	16	9	2
60	19	36	64	15	9	5
90	23	43	57	14	9	5
120	29	57	43	19	13	9
180	42	62	38	20	14	14
240	58	69	31	19	13	19

Tabelle A - 120: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 123.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
45	1	0	100	0	0	0
60	14	11	89	6	5	1
90	17	26	74	12	9	4
120	30	39	61	12	11	7
180	52	37	63	10	7	9
240	67	36	64	8	7	10

Tabelle A - 121: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 124.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
45	1	0	100	0	0	0
60	1	0	100	0	0	0
90	10	13	87	4	3	1
120	12	12	88	5	4	1
180	17	21	79	6	5	2
240	28	29	71	6	5	3

Tabelle A - 122: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 125.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	100	0	0	0
30	1	38	62	19	19	1
45	4	66	34	20	12	1
60	16	48	52	11	8	3
90	100	11	89	2	2	4
120	37	53	47	9	8	6
180	100	34	66	5	4	9
240	68	53	47	8	9	12

Tabelle A - 123: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 126.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	100	0	0	0
30	4	46	54	18	11	1
45	11	39	61	11	10	2
90	11	19	81	8	5	1
120	20	44	56	11	8	4
180	30	44	56	10	6	5
240	39	46	54	9	8	7

Tabelle A - 124: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 127.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	25	61	39	26	22	12
30	49	47	53	18	17	17
45	65	40	60	15	14	19
60	84	29	71	10	9	16
90	90	15	85	5	5	9
120	96	5	95	1	1	2
180	92	0	100	0	0	0
240	93	0	100	0	0	0

Tabelle A - 125: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 128.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	2	0	100	0	0	0
120	1	0	100	0	0	0
240	1	0	100	0	0	0

Tabelle A - 126: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 129.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	1	0	100	0	0	0
30	1	0	100	0	0	0
90	1	0	100	0	0	0
120	1	0	100	0	0	0
180	6	24	76	16	8	2
240	7	12	88	0	0	0

Tabelle A - 127: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 130.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	4	0	100	0	0	0
30	3	46	54	0	0	0
45	35	36	64	21	15	12
60	39	37	63	24	13	14
90	71	14	86	9	5	10
180	94	5	95	3	2	5

Tabelle A - 128: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 131.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	3	0	100	0	0	0
30	9	32	68	21	10	3
45	25	52	48	28	21	12
60	39	49	51	27	19	18
90	59	40	60	19	14	19
120	71	33	67	17	13	21
180	85	29	71	11	9	18
240	94	27	73	8	8	15

Tabelle A - 129: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 132.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	0	100	0	0	0
30	26	60	40	32	25	15
45	39	60	40	30	22	20
60	38	38	62	24	13	14
90	74	53	47	21	20	30
120	84	46	54	18	15	28
180	93	23	77	8	7	14
240	97	53	47	12	11	22

Tabelle A - 130: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 133.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	9	0	100	0	0	0
30	24	35	65	15	14	7
45	36	40	60	19	17	13
60	46	48	52	21	19	18
90	64	48	52	22	17	25
120	78	45	55	17	15	26
180	86	43	57	15	14	25
240	94	35	65	11	9	19

Tabelle A - 131: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 134.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	7	28	72	17	12	2
30	8	42	58	27	15	4
45	26	62	38	27	25	14
60	35	58	42	27	23	17
90	53	63	37	27	24	27
120	68	60	40	25	21	31
180	85	49	51	18	15	28
240	91	44	56	14	13	25

Tabelle A - 132: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 135.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	6	15	85	15	0	1
30	19	55	45	30	21	10
45	29	56	44	28	22	14
60	47	54	46	24	20	21
90	56	61	39	27	22	27
120	70	55	45	23	19	30
180	84	51	49	18	17	29
240	93	43	57	13	12	23

Tabelle A - 133: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 136.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	4	0	100	0	0	0
30	2	0	100	0	0	0
45	3	0	100	0	0	0
60	4	0	100	0	0	0
90	4	0	100	0	0	0
120	3	0	100	0	0	0
180	3	0	100	0	0	0
240	3	0	100	0	0	0

Tabelle A - 134: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch Nr. 137.

t [min]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_{c9t11} [%]	S_{t10c12} [%]	Y_Z [%]
15	4	0	100	0	0	0
30	5	25	75	25	0	1
45	11	31	69	18	13	3
60	13	39	61	23	16	5
90	28	24	76	13	11	7
120	31	44	56	21	15	11
180	37	62	38	30	24	20
240	62	66	34	26	22	29

Bei den Versuchen 8, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29 und 32 konnten keine messbaren Umsätze nachgewiesen werden.

8.5.2 Versuche und Messdaten der Experimente im Trickle-Bed-Reaktor

Tabelle A - 135: Übersicht der durchgeführten Versuche im Trickle-Bed-Reaktor unter Angabe der Betriebsparameter und des eingesetzten Katalysators.

Nr.	TOS [h]	T [°C]	p [bar]	V_{flüssig} [mL/min]	V_{gas} [nL/h]	c_{LS} [mol/L]	H₂:Ar	Katalysator	m_{Kat} [g]
TBR01:	0-170	165	6	1	50	0,01	20:30	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
TBR02:	0-24	165	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
TBR03:	0-29	140	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
	29-73	120	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
	73-106	165	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
TBR04:	0-28	165	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
	28-48	120	6	1	50	0,01	20:30	9Ag/SiO ₂ (PB10)	16,5
TBR05:	0-170	165	2	1	20	0,01	100%Ar	1Ru/Al ₂ O ₃ (PB48)	31,3
	170-198	165	2	2	20	0,01	100%Ar	1Ru/Al ₂ O ₃ (PB48)	31,3
	198-222	140	2	1	20	0,01	100%Ar	1Ru/Al ₂ O ₃ (PB48)	31,3
	222-248	165	2	1	20	0,01	100%Ar	1Ru/Al ₂ O ₃ (PB48)	31,3
TBR06:	0-53	165	6	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB11)	18,2
	53-77	165	40	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB11)	18,2
	77-116	165	20	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB11)	18,2

Nr.	TOS [h]	T [°C]	p [bar]	V _{flüssig} [mL/min]	V _{gas} [nL/h]	c _{LS} [mol/L]	H ₂ :Ar	Katalysator	m _{Kat} [g]
TBR06:	116-140	165	6	3	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB11)	18,2
TBR07:	0-71	165	2	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB11)	17,5
	71-123	165	2	2	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB12)	17,5
	123-175	165	2	4	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB12)	17,5
	175-240	165	2	1	50	0,01	0,1:50	9Ag/SiO ₂ (PB12)	17,5
	240-272	165	2	1	50	0,01	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB12)	17,5
TBR08:	0-56	165	2	1	50	0,1	1,5:48,5	9Ag/SiO ₂ (PB13)	17
	56-81	165	2	1	50	0,1	20:30	9Ag/SiO ₂ (PB13)	17

Tabelle A - 136: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR01.

TOS [h]	U [%]	S _{Isom} [%]	S _{Hyd} [%]	S _(c9t11) [%]	S _(t10c12) [%]	Y _Z [%]
3,6	99,8	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
4,3	99,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
8,3	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
9,2	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
21,1	98,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
22,4	96,8	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
24,0	91,7	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
29,3	93,2	0,0	98,9	0,0	0,0	0,0
44,4	91,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
56,7	91,0	0,0	97,9	0,0	0,0	0,0
67,6	92,9	0,0	97,7	0,0	0,0	0,0
69,1	94,3	0,0	97,8	0,0	0,0	0,0
70,8	90,2	0,0	98,3	0,0	0,0	0,0
72,2	91,5	0,0	98,3	0,0	0,0	0,0
73,3	91,3	0,0	98,2	0,0	0,0	0,0
74,1	91,8	0,0	98,1	0,0	0,0	0,0
75,6	91,1	0,0	98,1	0,0	0,0	0,0
77,0	90,9	0,0	97,9	0,0	0,0	0,0
97,2	83,8	0,0	96,7	0,0	0,0	0,0
105,9	83,5	0,0	93,4	0,0	0,0	0,0
114,5	90,5	0,0	96,4	0,0	0,0	0,0
117,2	90,6	0,0	96,4	0,0	0,0	0,0
119,7	90,7	0,0	96,4	0,0	0,0	0,0
121,1	88,4	0,0	95,9	0,0	0,0	0,0
141,9	90,0	0,0	89,5	0,0	0,0	0,0
162,6	94,7	0,0	89,9	0,0	0,0	0,0
163,8	98,3	0,0	92,1	0,0	0,0	0,0
164,8	94,9	0,0	98,2	0,0	0,0	0,0
166,0	90,4	0,0	97,9	0,0	0,0	0,0
167,0	89,6	0,0	97,5	0,0	0,0	0,0
167,9	87,7	0,0	95,8	0,0	0,0	0,0
169,8	91,9	0,0	95,8	0,0	0,0	0,0

Tabelle A - 137: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR02.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
2,0	90,4	90,4	90,4	90,4	0,0	0,0
3,2	89,8	1,5	95,1	0,7	0,4	0,3
4,1	89,8	3,1	92,4	1,4	0,8	0,6
5,2	90,3	7,0	86,7	3,3	1,7	1,6
6,6	90,8	10,4	82,1	4,9	2,5	2,4
19,4	93,7	23,6	61,2	11,3	5,8	5,4
20,7	93,9	25,2	58,7	12,5	6,4	6,1
21,8	93,9	25,0	59,4	12,1	6,2	5,9
22,4	93,9	24,9	59,7	11,8	6,1	5,7
24,2	94,1	25,6	57,0	12,5	6,4	6,1

Tabelle A - 138: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR03.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
1,2	90,9	42,3	57,7	4,8	4,9	8,8
2,1	94,5	39,8	60,2	3,5	3,6	6,7
4,3	78,1	41,6	58,4	3,1	2,5	4,3
5,3	63,3	43,9	56,1	4,2	3,3	4,8
6,5	63,3	43,9	56,1	4,2	3,3	4,8
19,3	28,8	64,6	35,4	19,7	18,3	10,9
20,3	24,0	64,2	35,8	24,0	23,0	11,3
21,3	23,3	63,9	36,1	25,2	23,5	11,4
22,3	24,2	63,9	36,1	24,0	23,3	11,5
23,6	23,4	37,4	62,6	13,9	13,5	6,4
24,8	23,5	28,8	71,2	9,6	9,4	4,5
25,7	21,9	25,3	74,7	9,5	9,2	4,1
27,1	21,8	38,5	61,5	12,7	12,8	5,6
28,8	25,8	52,1	47,9	20,5	20,2	10,5
33,2	12,6	64,4	35,6	25,9	26,7	6,6
43,3	8,1	71,9	28,1	29,5	31,2	4,9
44,3	7,5	72,4	27,6	30,2	31,5	4,6
45,6	7,5	70,7	29,3	30,1	30,6	4,5
46,7	7,6	70,6	29,4	29,8	30,4	4,6
47,7	8,0	66,0	34,0	27,7	28,5	4,5
48,8	8,0	68,2	31,8	27,0	29,5	4,5
50,8	7,6	72,0	28,0	31,2	30,5	4,7
52,4	7,6	68,4	31,6	28,2	30,3	4,5
56,1	8,0	53,3	46,7	27,3	26,0	4,3
73,0	8,6	71,7	28,3	30,2	31,0	5,2
76,7	27,6	41,9	58,1	14,5	14,8	8,1
81,9	80,7	27,3	72,7	8,5	8,7	13,9
98,9	43,2	28,4	71,6	6,8	5,9	5,5

Tabelle A - 139: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR04.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_z [%]
1,0	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
2,0	94,1	0,0	89,7	0,0	0,0	0,0
7,0	87,3	9,9	80,3	2,6	2,1	4,1
20,4	62,0	24,8	67,1	6,7	5,5	7,6
20,9	57,7	29,0	63,2	8,7	7,3	9,2
21,5	58,1	30,3	62,1	9,0	7,9	9,8
22,3	50,3	33,5	59,5	10,1	8,7	9,4
22,8	53,9	27,8	64,6	7,7	8,3	8,6
23,2	53,9	33,1	59,9	10,1	8,6	10,1
25,2	29,4	33,1	59,4	8,4	6,7	4,4
27,2	38,8	16,8	74,0	4,5	4,0	3,3
28,4	37,6	12,7	77,4	3,4	3,2	2,5
34,7	19,0	14,7	74,9	4,2	4,2	1,6
44,0	10,4	21,5	67,8	7,2	7,0	1,5
44,9	9,5	23,4	76,6	8,4	8,4	1,6
45,5	9,7	24,8	75,2	8,5	8,4	1,6
46,0	9,5	25,8	63,9	9,5	9,2	1,8
46,6	9,6	26,0	64,3	9,6	9,7	1,9
47,6	9,1	26,4	63,3	10,1	10,5	1,9

Tabelle A - 140: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR05.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_z [%]
0,0	18,4	70,9	29,1	19,6	16,5	6,6
0,0	22,9	70,6	29,4	18,7	15,3	7,8
0,0	31,7	64,3	35,7	14,6	11,3	8,2
0,0	35,3	93,6	6,4	16,0	10,1	9,2
1,1	46,8	64,9	35,1	14,2	10,5	11,6
2,7	75,4	24,5	75,5	5,6	3,8	7,1
3,6	77,2	24,3	75,7	5,7	4,1	7,5
4,6	89,9	22,7	77,3	5,2	3,4	7,7
5,6	89,6	25,9	74,1	6,3	4,1	9,3
6,5	89,3	29,9	70,1	7,3	4,9	10,9
7,5	87,1	34,8	65,2	8,8	6,1	13,0
12,2	81,2	50,2	49,8	12,6	10,4	18,7
22,2	68,7	65,5	34,5	16,8	13,4	20,8
23,1	70,5	68,0	32,0	17,1	13,9	21,9
24,1	71,1	71,1	28,9	18,0	14,4	23,0
25,0	68,4	71,8	28,2	18,3	14,7	22,6
26,1	66,6	73,4	26,6	18,8	15,2	22,7
27,0	64,0	74,4	25,6	19,5	15,8	22,6
28,2	62,7	75,2	24,8	19,7	16,1	22,5
29,0	61,9	76,1	23,9	19,9	16,4	22,5
30,0	61,3	76,4	23,6	20,1	16,5	22,5
31,3	60,2	76,7	23,3	20,3	16,8	22,3
37,7	58,2	77,5	22,5	20,6	17,0	21,9
46,6	52,0	87,1	12,9	22,8	18,8	21,7
47,9	57,9	78,4	21,6	20,5	16,8	21,6
49,3	57,0	78,6	21,4	20,5	17,0	21,4
50,7	55,0	78,8	21,2	20,8	17,3	20,9

TOS [h]	X [%]	S_{isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_z [%]
51,8	53,5	78,3	21,7	20,7	17,1	20,2
52,9	57,3	78,8	21,2	20,6	16,8	21,5
54,8	56,7	78,5	21,5	20,9	17,3	21,6
60,2	54,4	78,9	21,1	20,9	17,3	20,8
70,5	51,0	80,2	19,8	21,9	17,9	20,3
71,8	54,9	80,6	19,4	21,8	17,3	21,5
72,5	55,3	79,1	20,9	20,9	17,5	21,2
73,4	59,4	78,4	21,6	20,3	16,5	21,9
74,4	57,6	78,7	21,3	20,7	17,0	21,7
75,3	57,1	78,8	21,2	20,9	17,2	21,7
76,1	55,1	79,1	20,9	21,2	17,6	21,4
77,1	58,6	78,2	21,8	20,8	17,0	22,2
78,0	54,2	78,9	21,1	21,3	17,8	21,2
79,0	55,2	78,5	21,5	21,0	17,6	21,3
83,5	55,8	79,3	20,7	20,6	17,2	21,1
94,6	54,5	79,8	20,2	20,7	17,0	20,5
97,3	51,2	79,7	20,3	21,6	17,9	20,2
99,7	54,1	78,9	21,1	21,6	17,5	21,1
101,7	54,6	79,7	20,3	21,3	17,6	21,2
103,0	50,9	79,8	20,2	21,4	17,9	20,0
108,7	48,5	80,4	19,6	22,1	18,5	19,7
120,7	45,5	80,7	19,3	22,2	18,5	18,5
124,6	48,3	80,1	19,9	22,6	18,0	19,6
129,7	46,6	77,9	22,1	23,0	1,5	11,4
138,7	45,1	78,5	21,5	21,8	17,8	17,9
146,7	52,0	77,6	22,4	20,5	16,1	19,0
154,3	46,4	78,5	21,5	21,9	17,3	18,2
157,4	46,4	76,8	23,2	20,2	16,2	16,9
166,6	43,4	79,9	20,1	22,3	18,0	17,5
169,3	48,9	78,1	21,9	20,8	16,5	18,2
170,3	46,8	77,7	22,3	20,3	16,4	17,2
171,4	49,5	77,2	22,8	19,9	15,7	17,6
172,7	51,2	76,7	23,3	19,5	15,3	17,8
173,9	50,1	76,4	23,6	19,1	15,1	17,1
175,0	48,5	76,1	23,9	18,9	15,2	16,5
177,3	50,5	75,8	24,2	18,3	14,2	16,4
177,8	49,2	76,3	23,7	19,3	15,6	17,1
190,4	28,3	79,2	20,8	22,5	18,8	11,7
191,8	28,9	75,3	24,7	21,5	18,1	11,4
193,4	25,4	78,1	21,9	22,7	19,5	10,7
194,7	24,0	79,7	20,3	23,8	20,3	10,6
196,2	23,2	78,4	21,6	23,3	20,4	10,1
197,5	22,0	77,9	22,1	23,2	20,3	9,6
198,3	24,2	80,7	19,3	24,7	20,8	11,0
205,7	37,4	78,0	22,0	20,9	16,6	14,1
214,7	32,7	80,9	19,1	20,9	16,8	12,3
215,9	30,0	79,4	20,6	20,4	16,8	11,2
217,3	29,7	80,5	19,5	20,7	16,6	11,1
218,5	28,5	79,9	20,1	20,8	17,0	10,8
220,9	27,4	79,6	20,4	20,7	16,8	10,3
222,2	26,4	79,1	20,9	20,5	17,2	9,9
223,4	25,7	79,0	21,0	20,7	17,0	9,7

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
224,6	25,3	79,7	20,3	21,3	17,5	9,8
228,7	25,1	80,2	19,8	22,7	18,7	10,4
238,6	24,8	80,4	19,6	25,2	21,2	11,5
240,3	28,1	81,8	18,2	26,0	21,5	13,3
241,3	28,0	81,7	18,3	25,8	21,5	13,2
243,9	23,4	81,6	18,4	26,8	22,3	11,5
245,8	28,8	82,4	17,6	26,3	21,8	13,8
246,8	26,2	83,4	16,6	27,0	22,0	12,9
248,9	30,3	82,6	17,4	26,6	21,7	14,6

Tabelle A - 141: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR06.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
1,4	30,9	12,2	87,8	3,6	2,6	1,9
2,0	17,7	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
4,9	43,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
16,4	77,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
16,9	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
17,7	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
18,4	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
19,2	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
20,2	90,6	24,4	75,6	5,3	5,4	9,7
20,9	90,9	24,9	75,1	5,6	4,9	9,6
21,7	91,8	22,0	78,0	4,7	4,0	8,0
22,4	92,9	14,7	85,3	1,6	3,3	4,6
23,0	93,8	14,1	85,9	2,4	2,3	4,3
23,4	94,0	7,8	92,2	0,0	0,0	0,0
23,9	94,7	8,7	91,3	0,0	0,0	0,0
24,9	95,5	6,7	93,3	0,0	0,0	0,0
25,9	90,4	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
28,8	93,4	15,2	84,8	2,7	2,6	5,0
40,5	97,7	10,3	89,7	1,7	1,4	3,0
41,2	98,7	4,8	95,2	0,8	0,0	0,8
41,9	98,0	7,6	92,4	1,2	1,2	2,3
42,7	98,0	6,9	93,1	1,0	0,8	1,8
43,4	98,1	6,7	93,3	1,0	0,9	1,9
44,2	98,4	6,4	93,6	1,0	0,7	1,7
45,0	96,2	10,2	89,8	1,7	1,6	3,2
45,7	95,1	10,0	90,0	1,9	1,5	3,2
46,4	93,4	15,3	84,7	3,0	2,7	5,3
47,5	92,6	16,0	84,0	3,1	2,9	5,6
51,3	93,4	16,1	83,9	3,0	2,7	5,2
53,8	94,7	13,1	86,9	2,5	2,0	4,3
65,4	92,6	14,5	85,5	2,6	2,3	4,6
66,2	94,5	8,5	91,5	1,6	1,4	2,8
66,7	96,5	3,5	96,5	0,7	0,6	1,3
67,5	94,8	4,5	95,5	1,0	0,9	1,9
68,2	94,8	4,4	95,6	1,0	0,8	1,8
69,2	94,3	5,1	94,9	1,2	1,0	2,1
69,9	93,4	5,8	94,2	1,4	1,1	2,4

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
70,7	93,2	6,3	93,7	1,5	1,2	2,6
71,4	92,6	7,0	93,0	1,7	1,5	3,0
72,3	92,2	7,3	92,7	1,8	1,5	3,0
77,8	91,9	7,3	92,7	1,8	1,4	2,9
89,7	94,9	4,7	95,3	1,0	0,7	1,7
90,5	97,0	2,1	97,9	0,3	0,3	0,7
91,3	96,6	2,1	97,9	0,5	0,3	0,8
92,3	96,9	2,4	97,6	0,5	0,5	1,0
93,8	96,9	2,1	97,9	0,4	0,4	0,8
94,6	97,1	0,2	99,8	0,2	0,0	0,2
95,3	95,8	1,8	98,2	0,5	0,4	0,8
96,0	96,2	1,5	98,5	0,0	0,0	0,0
97,1	97,1	1,9	98,1	0,3	0,4	0,7
97,8	96,5	2,5	97,5	0,5	0,5	0,9
98,6	95,6	3,5	96,5	0,8	0,7	1,4
109,4	95,9	1,9	98,1	0,6	0,4	0,9
110,6	95,4	3,5	96,5	0,8	0,7	1,4
111,3	97,2	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
112,1	96,5	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
112,8	97,7	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
113,6	97,0	1,0	99,0	0,0	0,0	0,0
114,3	96,8	1,8	98,2	0,4	0,3	0,8
115,0	97,9	0,8	99,2	0,4	0,0	0,3
115,8	96,9	2,3	97,7	0,5	0,4	0,8
121,2	80,0	14,6	85,4	4,0	3,4	5,9
132,8	63,7	35,6	64,4	9,7	8,9	11,9
133,8	74,3	25,6	74,4	6,3	5,3	8,7
135,1	91,4	14,6	85,4	2,8	2,6	4,9
136,0	85,7	16,0	84,0	3,4	2,6	5,2
136,8	77,6	20,6	79,4	4,8	3,9	6,8
137,8	68,5	29,0	71,0	7,1	6,5	9,3
138,7	61,0	35,0	65,0	9,1	7,8	10,3
139,7	55,6	43,6	56,4	11,3	10,4	12,1

Tabelle A - 142: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR07.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
3,6	47,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
5,1	82,9	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
6,8	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
10,3	86,3	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
21,0	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
22,8	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
25,7	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
26,8	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
27,9	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
29,6	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
31,3	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
35,1	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
45,7	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0

TOS [h]	X [%]	S_{isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_z [%]
47,1	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
48,3	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
48,9	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
49,9	87,9	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
50,9	59,1	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
52,9	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
53,9	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
58,3	97,9	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
68,4	94,2	18,7	81,3	4,1	3,6	7,3
69,9	94,8	19,7	80,3	4,0	3,9	7,5
70,7	94,9	17,3	82,7	3,7	3,3	6,6
72,8	77,6	35,7	64,3	7,8	6,7	11,3
73,5	63,6	49,7	50,3	12,0	10,2	14,1
74,5	61,8	52,9	47,1	13,0	10,9	14,7
75,3	63,2	56,9	43,1	15,0	12,6	17,5
76,5	63,2	59,1	40,9	16,0	13,4	18,6
77,5	64,0	61,5	38,5	17,0	14,2	20,0
78,5	64,0	62,4	37,6	17,2	14,5	20,3
86,3	60,8	65,5	34,5	18,0	15,3	20,2
93,3	60,1	66,2	33,8	18,0	15,2	20,0
94,8	59,6	67,9	32,1	19,2	16,2	21,1
96,2	57,6	67,5	32,5	19,0	16,3	20,3
97,2	57,2	68,3	31,7	19,5	16,8	20,7
98,1	57,4	68,0	32,0	19,4	16,7	20,7
99,3	55,8	67,3	32,7	19,3	16,5	19,9
100,3	56,3	67,2	32,8	19,4	16,6	20,3
101,6	55,4	68,3	31,7	19,7	16,8	20,2
102,5	55,4	66,2	33,8	19,8	15,8	19,7
103,5	57,0	67,8	32,2	19,8	16,9	20,9
107,8	55,8	68,9	31,1	19,7	16,8	20,4
119,0	55,4	69,4	30,6	19,8	16,8	20,3
119,9	56,4	67,7	32,3	19,5	16,7	20,4
121,9	41,7	73,2	26,8	20,9	17,4	16,0
122,9	57,1	71,6	28,4	22,1	17,7	22,7
125,5	61,5	66,5	33,5	17,5	14,6	19,7
126,4	58,9	68,4	31,6	18,6	15,5	20,1
127,3	59,8	56,5	43,5	15,3	12,6	16,7
126,4	59,9	57,8	42,2	17,4	14,5	19,1
130,8	50,7	76,8	23,2	24,9	20,9	23,2
143,4	47,8	74,3	25,7	25,0	20,1	21,5
144,4	45,0	76,6	23,4	26,5	21,1	21,4
145,4	44,7	78,5	21,5	27,1	23,4	22,6
146,4	43,0	76,6	23,4	27,3	21,9	21,2
147,5	73,8	45,3	54,7	10,8	8,8	14,5
153,8	66,9	52,4	47,6	13,4	10,9	16,2
172,2	53,5	63,9	36,1	18,9	15,6	18,5
173,2	46,2	70,4	29,6	22,7	19,0	19,3
174,2	43,0	72,4	27,6	24,5	20,6	19,4
175,2	57,8	70,1	29,9	21,2	18,0	22,7
178,5	50,8	73,3	26,7	23,0	19,5	21,6
189,9	38,8	76,6	23,4	27,2	22,3	19,2
190,8	32,6	88,4	11,6	31,0	26,8	18,8

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
192,3	46,9	49,1	50,9	15,4	13,2	13,4
214,1	64,0	71,4	28,6	17,5	13,9	20,0
216,3	65,0	74,3	25,7	18,8	14,9	22,0
217,5	64,0	58,6	41,4	16,1	13,5	19,0
218,4	70,1	71,0	29,0	17,3	15,6	23,0
219,5	70,2	71,3	28,7	17,5	14,3	22,3
220,7	67,8	75,7	24,3	18,7	15,2	23,0
223,5	68,1	75,9	24,1	19,4	15,7	23,9
227,0	65,4	77,2	22,8	20,4	16,3	24,0
239,4	57,1	81,2	18,8	23,2	18,3	23,7
240,4	60,7	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
241,8	50,4	85,4	14,6	25,4	19,8	22,8
243,0	53,2	79,8	20,2	22,8	18,3	21,9
244,2	53,1	78,6	21,4	22,1	17,9	21,2
245,6	53,3	76,8	23,2	21,2	17,3	20,5
247,1	52,8	75,0	25,0	20,3	16,6	19,5
259,9	51,1	70,0	30,0	18,1	14,9	16,9
260,8	51,2	67,2	32,8	16,9	14,2	15,9
261,8	50,8	66,1	33,9	16,5	13,8	15,4
262,8	51,3	64,8	35,2	16,1	13,5	15,2
263,8	50,3	65,3	34,7	16,2	13,5	15,0
265,7	51,2	64,7	35,3	16,1	13,4	15,1
266,5	51,1	64,3	35,7	16,0	13,2	14,9
267,6	51,1	64,0	36,0	15,9	13,1	14,8
269,2	51,4	63,4	36,6	15,7	13,0	14,7
272,3	52,0	63,2	36,8	15,6	12,8	14,7

Tabelle A - 143: Umsatz, Selektivitäten und Ausbeute von Versuch TBR08.

TOS [h]	X [%]	S_{Isom} [%]	S_{Hyd} [%]	S_(c9t11) [%]	S_(t10c12) [%]	Y_Z [%]
1,3	100,0	23,0	77,0	5,5	4,7	10,1
2,3	35,5	58,2	41,8	14,9	12,0	9,5
3,3	37,1	52,1	47,9	13,3	10,9	9,0
6,3	38,5	39,5	60,5	10,2	7,8	6,9
7,4	46,5	35,0	65,0	8,1	7,2	7,1
8,5	44,4	46,0	54,0	10,6	9,0	8,7
9,4	34,4	51,1	48,9	12,1	10,3	7,7
10,5	27,4	57,5	42,5	14,2	12,1	7,2
11,4	22,4	60,5	39,5	15,5	13,3	6,5
15,0	16,4	66,1	33,9	18,1	15,5	5,5
27,2	11,8	76,2	23,8	23,6	19,6	5,1
28,2	11,0	75,3	24,7	23,1	19,7	4,7
29,0	11,2	75,7	24,3	23,4	19,9	4,8
29,8	11,3	76,0	24,0	23,4	19,9	4,9
30,8	11,0	75,1	24,9	23,2	19,8	4,7
32,3	10,9	77,0	23,0	23,8	20,0	4,8
33,1	10,5	74,1	25,9	23,5	19,5	4,5
34,2	10,8	75,1	24,9	23,0	19,5	4,6
35,3	10,3	75,4	24,6	23,2	19,7	4,4
38,9	10,6	75,4	24,6	23,1	19,5	4,5

TOS [h]	X [%]	S _{isom} [%]	S _{Hyd} [%]	S _(c9t11) [%]	S _(t10c12) [%]	Y _Z [%]
50,8	9,7	71,2	28,8	23,2	18,4	4,0
52,2	9,7	71,4	28,6	23,2	18,7	4,1
52,9	10,1	74,2	25,8	23,0	18,7	4,2
53,8	9,8	71,9	28,1	22,5	17,6	3,9
54,8	10,1	74,3	25,7	22,7	19,1	4,2
55,8	9,9	73,5	26,5	22,2	18,5	4,0
57,0	9,9	72,7	27,3	22,2	17,9	4,0
58,2	11,3	59,7	40,3	18,3	14,4	3,7
58,9	11,5	55,5	44,5	16,8	13,5	3,5
60,0	12,3	51,2	48,8	15,5	12,7	3,5
63,8	13,2	46,9	53,1	13,8	11,4	3,3
74,5	12,9	47,0	53,0	14,1	11,8	3,3
75,5	12,8	47,6	52,4	14,2	12,1	3,4
76,4	12,9	46,0	54,0	13,6	11,5	3,2
77,4	12,8	44,9	55,1	13,3	11,2	3,1
78,6	13,8	43,3	56,7	12,8	10,8	3,3
79,5	14,7	40,3	59,7	12,0	10,1	3,2
80,4	100,0	6,0	94,0	1,8	1,5	3,3

8.6 Charakterisierungen von Katalysatoren

8.6.1 Charakterisierung von Silberkatalysatoren

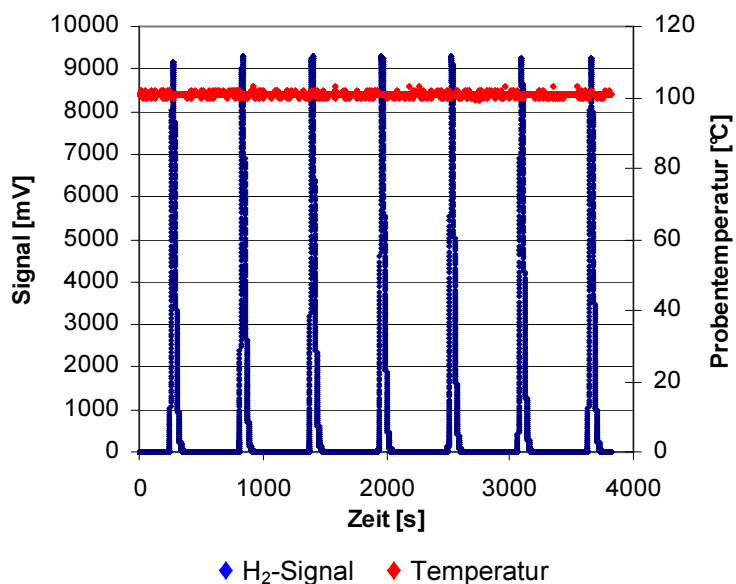
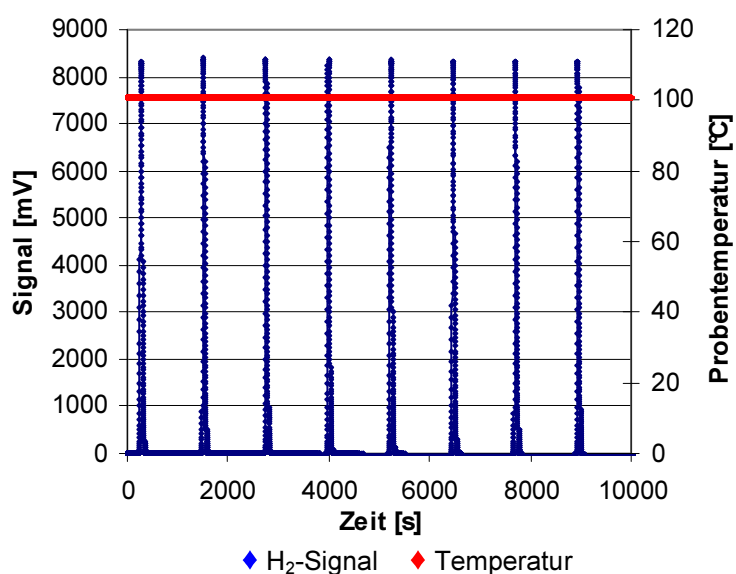


Abbildung A - 16: H₂-Chemisorption an 9 Ag/SiO₂ für den Batch-Reaktor (PB01).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[$\mu\text{mol/g}$]
1	3,9	6,6	4,6	21	348493	0,417
2	13,4	15,7	14,0	21	356080	0,040
3	22,7	25,2	23,4	21	356516	0,019
4	32,2	34,6	32,8	21	356511	0,019
5	41,5	44,0	42,2	21	357536	0,000
6	50,9	53,5	51,6	21	356869	0,001
7	60,4	62,9	61,0	21	356830	0,003
8	69,7	72,2	70,4	21	356642	0,012
9	79,1	81,9	79,8	21	357310	0,000
10	88,6	90,9	89,2	21	356804	0,004

Tabelle A - 144: H₂-Chemisorption an 9Ag/SiO₂ für den Batch-Reaktor (PB01).Abbildung A - 17: H₂-Chemisorption an 9Ag/SiO₂ für den Batch-Reaktor (PB02).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[$\mu\text{mol/g}$]
1	3,8	6,9	4,6	21	356640	0,216
2	24,4	27,7	25,2	21	362050	0,000
3	45,1	48,2	45,9	21	361759	0,000
4	65,7	68,9	66,5	20	361198	0,000
5	86,4	89,4	87,1	21	361109	0,000
6	107,0	110,1	107,8	21	360814	0,009
7	127,6	130,6	128,4	21	360490	0,025
8	148,3	151,5	149,0	20	360816	0,009
9	168,9	171,9	169,7	21	361301	0,000
10	189,6	192,6	190,3	20	361538	0,000

Tabelle A - 145: H₂-Chemisorption an 9Ag/SiO₂ für den Batch-Reaktor (PB02).

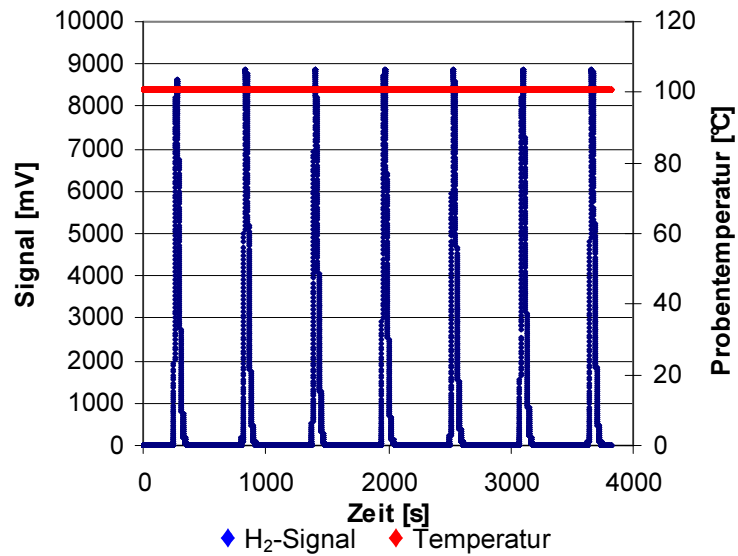


Abbildung A - 18: H₂-Chemisorption an 9Ag/SiO₂ für den Trickle-Bed-Reaktor (PB10).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[μmol/g]
1	3,8	6,6	4,6	21	339744	0,625
2	13,2	16,1	14,0	22	350829	0,074
3	22,7	25,6	23,4	21	352314	0,001
4	32,1	35,0	32,8	21	352251	0,004
5	41,5	44,4	42,2	21	352455	0,000
6	50,9	53,9	51,7	21	352396	0,000
7	60,3	63,2	61,1	21	352865	0,000
8	69,7	72,7	70,5	21	352278	0,002
9	79,1	82,1	79,9	21	351954	0,019
10	88,5	91,5	89,3	22	352093	0,012

Tabelle A - 146: H₂-Chemisorption an 9Ag/SiO₂ für den Trickle-Bed-Reaktor (PB10).

8.6.2 Charakterisierung von Goldkatalysatoren

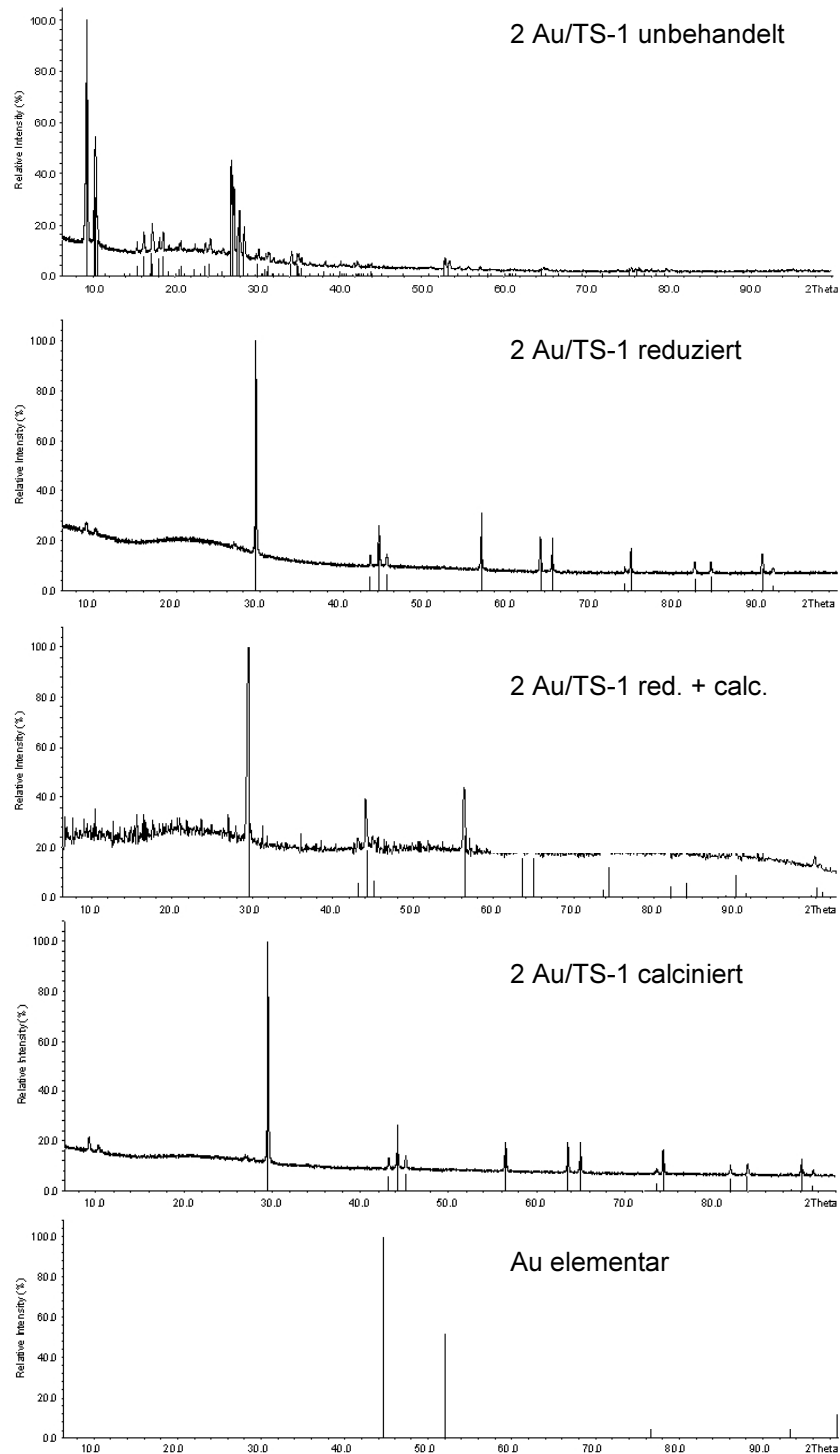


Abbildung A - 19: XRD-Diffraktogramme der 2 Au/TS-1 unbehandelt (PB19), reduziert (PB16), reduziert + calciniert (PB17), calciniert (PB18) sowie elementares Gold als Datenbank-Referenz.

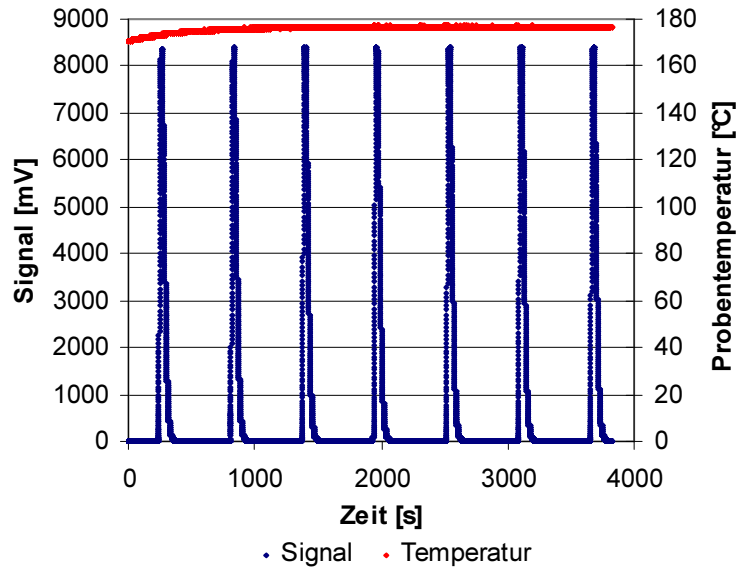


Abbildung A - 20: H₂-Chemisorption des unbehandelten Goldkatalysators 2 Au/TS-1 (PB19).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[μmol/g]
1	3,8	6,9	4,4	173	355027	0,058
2	13,3	16,4	13,9	176	355702	0,025
3	22,7	25,6	23,3	177	355734	0,023
4	32,2	35,2	32,8	177	355755	0,022
5	41,7	44,8	42,3	177	355639	0,028
6	51,2	54,3	51,8	177	356201	0,000
7	60,7	63,3	61,3	177	355080	0,056

Tabelle A - 147: H₂-Chemisorption unbehandelten Goldkatalysators 2 Au/TS-1 (PB19).

Berechnung der Dispersität von 2Au/TS-1 aus Chemisorptionsmessung:

$$D = \frac{N_{Surf}}{N_{Ges}} = \frac{H_{2,ads} \cdot St}{\frac{w_{Kat}}{M}} = 0,262 \mu mol / g_{Kat} \cdot 2 \cdot 196,97 g/mol = 1\%$$

Berechnung der Dispersität von 2Au/TS-1 aus gemessenem Partikeldurchmesser der TEM-Bilder:

$$d = \frac{6 \cdot M \cdot \frac{1}{V_{Atom}}}{\rho \cdot N_A \cdot D} \rightarrow D = \frac{6 \cdot M \cdot \frac{1}{V_{Atom}}}{\rho \cdot N_A \cdot d} = \frac{6 \cdot 196,97 g/mol \cdot \frac{1}{0,0875 nm^2}}{19,3 g/cm^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1} \cdot (3,7 \pm 0,7) nm} = 31\% \pm 7\%$$

8.6.3 Charakterisierung von Rutheniumkatalysatoren

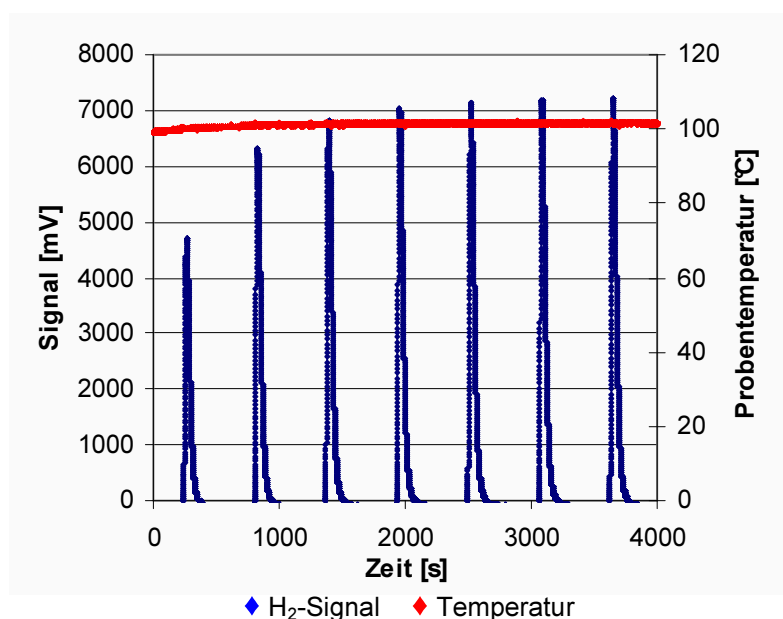


Abbildung A - 21: H₂-Chemisorption des unbehandelten 5Ru/C (104).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[μmol/g]
1	1	3,6	7,0	4,5	100	211550
2	2	13,1	16,7	13,8	101	293923
3	3	22,5	26,7	23,2	101	323818
4	4	31,8	35,7	32,6	101	334063
5	5	41,3	45,0	42,1	101	337949
6	6	50,7	54,6	51,5	102	343315
7	7	60,0	64,5	60,9	102	344888
8	8	69,5	73,7	70,3	101	346238
9	9	78,9	83,2	79,7	102	348275
10	10	88,2	94,5	89,0	102	352596

Tabelle A - 148: H₂-Chemisorption des unbehandelten 5Ru/C (104).

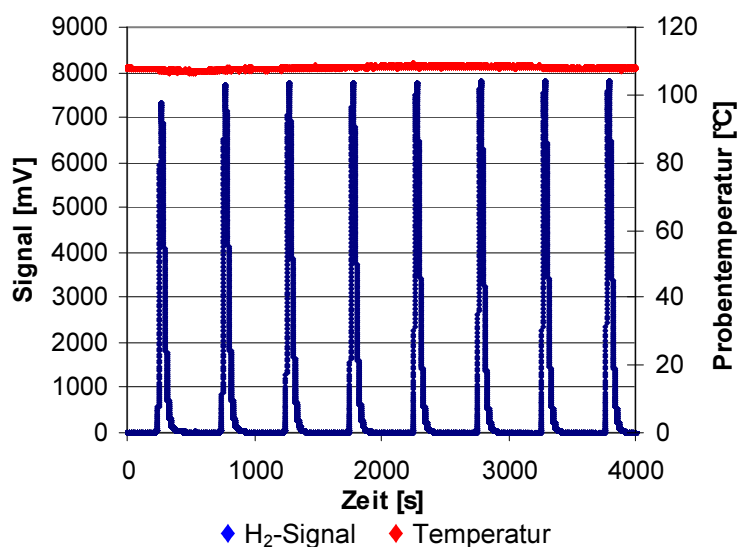
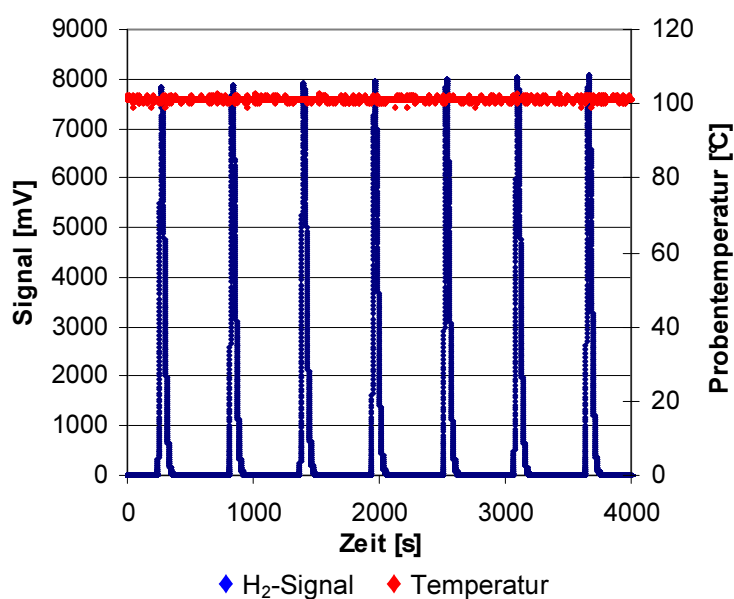


Abbildung A - 22: H₂-Chemisorption des promotierten 1Sn-5Ru/C (PB37).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[$\mu\text{mol/g}$]
1	3,6	7,8	4,5	107	325487	14,515
2	12,0	15,6	12,9	107	343601	4,898
3	20,4	24,2	21,2	108	346190	3,524
4	28,8	32,6	29,6	108	350631	1,166
5	37,2	40,6	38,0	108	349735	1,642
6	45,4	49,3	46,4	108	354037	-0,643
7	53,9	57,2	54,8	108	351027	0,956
8	62,3	66,4	63,2	108	353417	-0,313

Tabelle A - 149: H₂-Chemisorption des promotierten 1Sn-5Ru/C (PB37).Abbildung A - 23: H₂-Chemisorption des SCILL-Katalysators 5Ru/C + 20[BMIM][NTf₂] (PB36).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[$\mu\text{mol/g}$]
1	3,9	6,5	4,6	20	338616	0,807
2	13,3	15,9	14,0	21	339938	0,741
3	22,7	25,5	23,4	20	341087	0,684
4	32,1	34,7	32,8	20	343323	0,573
5	41,5	44,5	42,2	20	346583	0,411
6	51,0	53,6	51,6	21	348687	0,307
7	60,3	63,2	61,0	20	350859	0,199
8	69,9	72,4	70,5	20	352057	0,139
9	79,3	81,8	79,9	20	353372	0,074
10	88,6	91,6	89,3	20	354866	0,000

Tabelle A - 150: H₂-Chemisorption des SCILL-Katalysators 5Ru/C + 20[BMIM][NTf₂] (PB36).

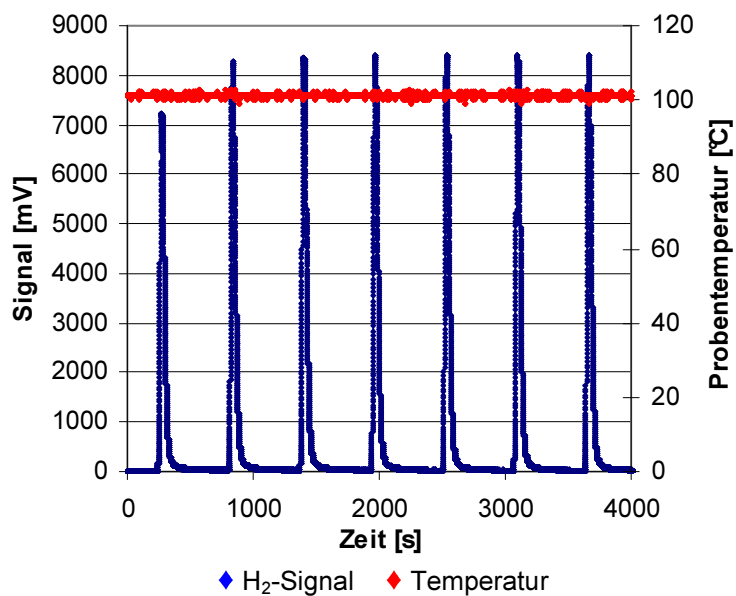


Abbildung A - 24: H₂-Chemisorption des SCILL-Katalysators 5Ru/C + 20[BMPL][TFO] (PB48).

Puls Nr.	Start [min]	Stop [min]	Max [min]	T [°C]	Integral [m Vs]	[μmol/g]
1	3,9	8,3	6,1	21	599783	5,555
2	10,1	20,6	14,6	20	697042	0,728
3	22,7	30,5	26,1	20	709203	0,124
4	32,2	37,8	34,8	20	702756	0,444
5	41,5	47,1	44,2	20	705996	0,283
6	51,0	56,9	53,7	21	706903	0,238
7	60,3	66,1	62,9	20	707558	0,206
8	69,7	77,0	72,7	21	713164	-0,073
9	79,2	85,4	81,9	21	710234	0,073

Tabelle A - 151: H₂-Chemisorption des SCILL-Katalysators 5Ru/C + 20[BMPL][TFO] (PB48).

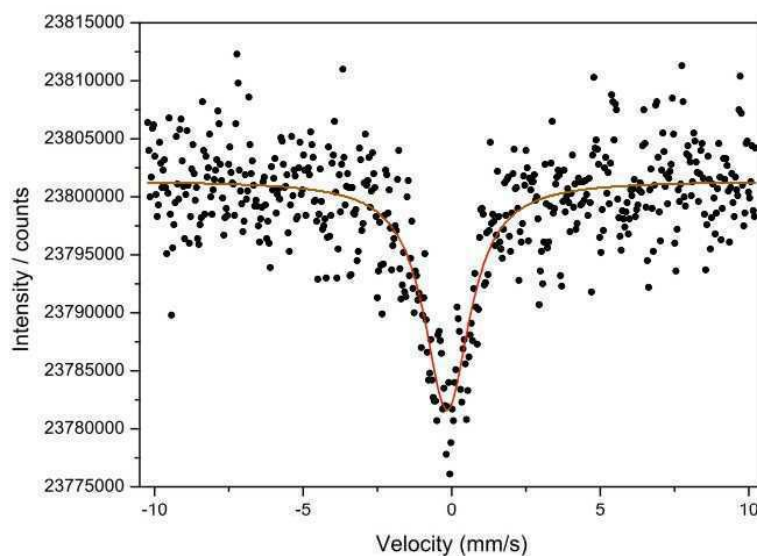


Abbildung A - 25: Mößbauerspektrum von Zinn des 1Sn-5Ru/C (PB37).

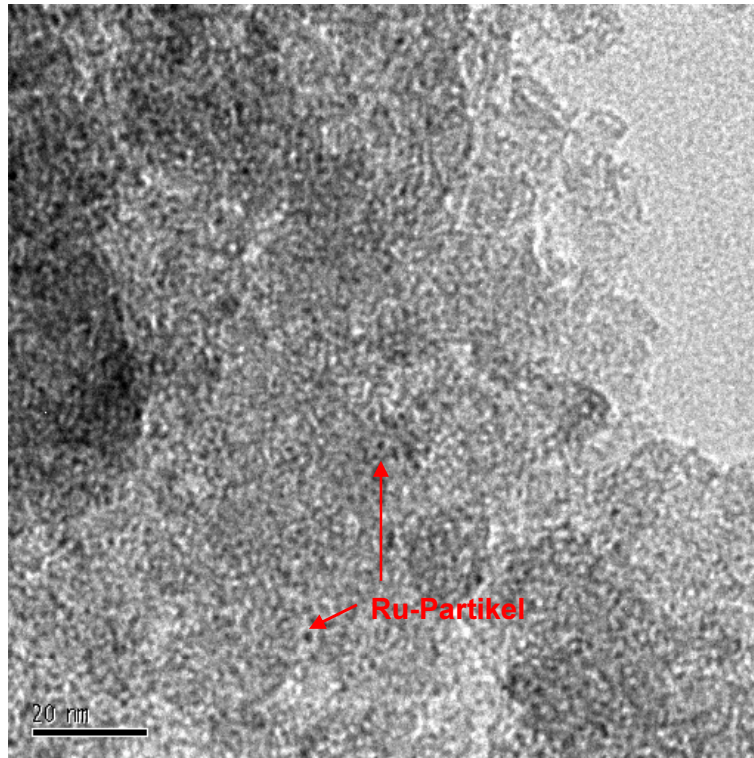


Abbildung A - 26: TEM-Aufnahme des 5Ru/C (I04).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Peter Bauer
Geburtsort: Seeheim-Jugenheim
Geburtsdatum: 23.06.1981
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1987 – 1991 Kyritzschule, Darmstadt (Grundschule)
08/1991 – 05/2000 Ludwig-Georgs-Gymnasium, Darmstadt

Zivildienst

10/2000 – 08/2001 Integrative Kindertagesstätte, Lebenshilfe, Darmstadt

Hochschulstudium

10/2001 – 03/2007 Studium an der Technischen Universität Darmstadt, Chemie
03/2004 Vordiplom
06/2006 – 12/2006 Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt,
„Reaktionstechnische Untersuchungen am Trickle-Bed-Reaktor“
Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus
12/2006 Abschluss Diplom-Ingenieur
Seit 03/2007 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Ernst-Berl-Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität
Darmstadt
Betreuer: Prof. Dr. Peter Claus

Darmstadt, den _____

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, den

Peter Bauer

Elisabeth-Selbert-Straße 19

64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den